

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/005996

International filing date: 23 March 2005 (23.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-257435  
Filing date: 03 September 2004 (03.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

23.3.2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2004年 9月 3日

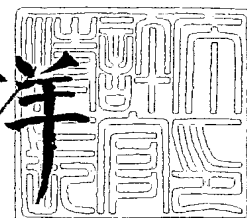
出願番号  
Application Number: 特願2004-257435  
[ST. 10/C]: [JP2004-257435]

出願人  
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2005年 3月14日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 SDP5166  
【提出日】 平成16年 9月 3日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【国際特許分類】 C08G 61/12  
C08G 73/00  
H01B 1/12

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内  
【氏名】 齋田 義弘

【発明者】  
【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1 丁目 1 番 1 号 昭和電工株式会社 研究開発センター内  
【氏名】 大久保 隆

【特許出願人】  
【識別番号】 000002004  
【住所又は居所】 東京都港区芝大門一丁目 1 3 番 9 号  
【氏名又は名称】 昭和電工株式会社  
【代表者】 大橋 光夫

【代理人】  
【識別番号】 100081086  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 大家 邦久  
【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】  
【識別番号】 100117732  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 小澤 信彦  
【電話番号】 03(3669)7714

【代理人】  
【識別番号】 100121050  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 林 篤史  
【電話番号】 03(3669)7714

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004- 87370  
【出願日】 平成16年 3月24日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 043731  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 図面 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 0213106

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

自己ドーピング型導電性高分子であって、高分子鎖間が架橋していることを特徴とする自己ドーピング型導電性高分子。

## 【請求項 2】

スルホン酸基を有する請求項 1 に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

## 【請求項 3】

架橋がスルホン結合を介してされ、そのスルホン結合が高分子の繰返し単位の 1～90 モル%含まれている請求項 1 または 2 に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

## 【請求項 4】

スルホン酸基を有する自己ドーピング型導電性高分子であって、X線光電子分光法によるスルホン酸基の結合エネルギーより 0.5～2 eV 低い結合エネルギーの結合を介して高分子鎖間が架橋している請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

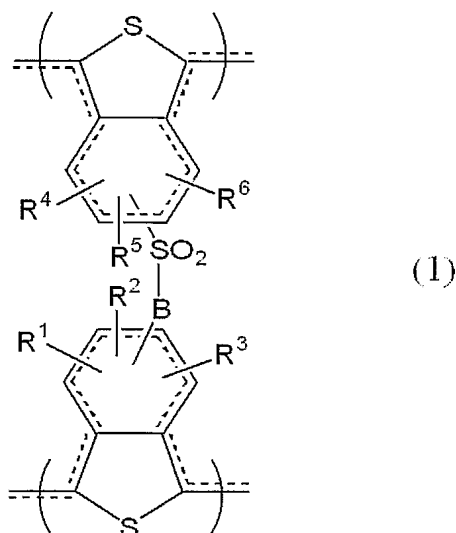
## 【請求項 5】

スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格を含む請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

## 【請求項 6】

スルホン結合の架橋構造が、一般式 (1)

## 【化 1】

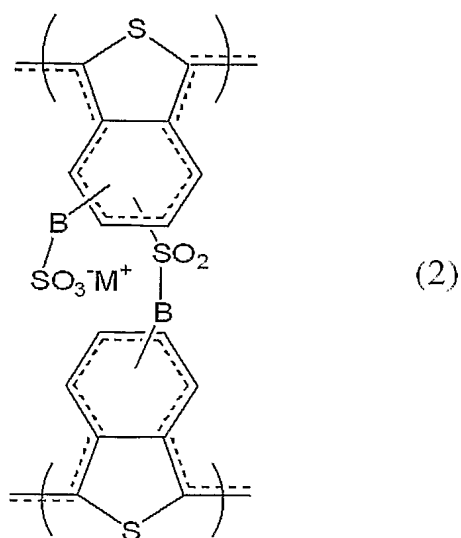


(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または  $-B-SO_3^-M^+$  基を表わす。B は、 $-(CH_2)_p$ 、 $-(O)_q$ 、 $-(CH_2)_r$  を表わし、p および r は、それぞれ独立して、0 または 1～3 の整数を表わし、q は 0 または 1 を表わす。 $M^+$  は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される構造である請求項 5 に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

## 【請求項 7】

スルホン結合の架橋構造が、一般式 (2)

【化2】



(式中、Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M<sup>+</sup>は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造である請求項6に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

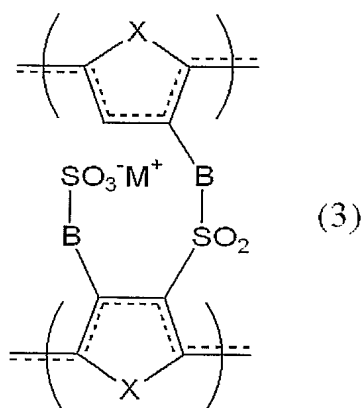
## 【請求項8】

自己ドーピング型導電性高分子が、スルホン酸基を有する複素五員環骨格を含む請求項2～4のいずれかに記載の自己ドーピング型導電性高分子。

## 【請求項9】

スルホン結合の架橋構造が、一般式(3)

【化3】

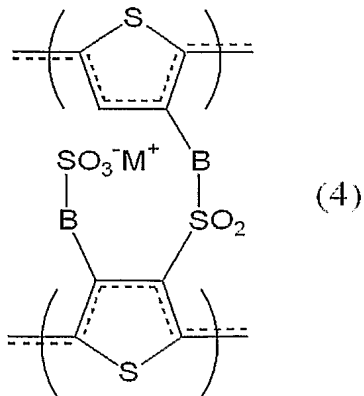


(式中、Xは $-S-$ 、 $-O-$ 、または $-N(-R^{15})-$ を表わし、R<sup>15</sup>は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表わし、Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M<sup>+</sup>は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される化学構造を含む請求項8に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

## 【請求項10】

スルホン結合の架橋構造が、一般式(4)

【化 4】

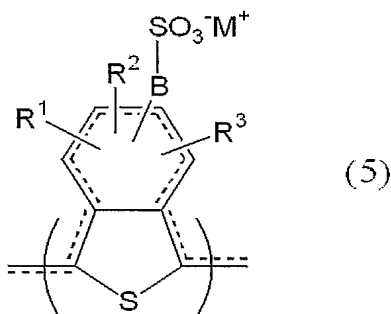


(式中、Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。 $M^+$ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造である請求項9に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

【請求項 11】

一般式 (5)

【化 5】

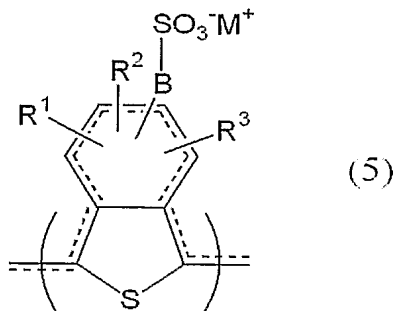


(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、 $R^1 \sim R^3$ のいずれか一つは水素原子である。Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。 $M^+$ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造を含む自己ドーピング型導電性高分子同士を脱水縮合することを特徴とする請求項6に記載の一般式(1)で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーピング型導電性高分子の製造方法。

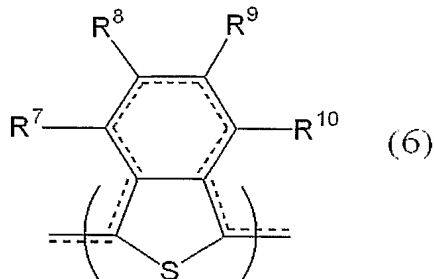
【請求項 12】

一般式 (5) および/または一般式 (6)

【化 6】



【化 7】

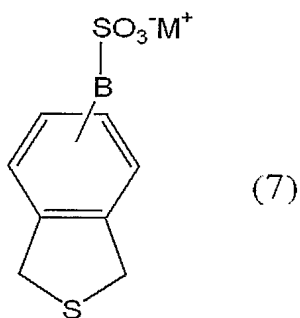


(式中、 $R^1 \sim R^3$  および  $R^7 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または  $-B-SO_3^-M^+$  基を表わすが、 $R^7 \sim R^{10}$  のいずれか一つは水素原子である。B は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$  を表わし、 $p$  および  $r$  は、それぞれ独立して、0 または 1 ～ 3 の整数を表わし、 $q$  は 0 または 1 を表わす。 $M^+$  は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される構造を含む自己ドーピング型導電性高分子同士を脱水縮合する請求項 6 に記載の一般式 (1) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーピング型導電性高分子の製造方法。

## 【請求項 13】

一般式 (7)

【化 8】



(式中、B は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$  を表わし、 $p$  および  $r$  は、それぞれ独立して、0 または 1 ～ 3 の整数を表わし、 $q$  は 0 または 1 を表わす。 $M^+$  は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示されるモノマーを (共) 重合させた自己ドーピング型導電性高分子をさらに脱水縮合させることを特徴とする請求項 7 に記載の一般式 (2) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーピング型導電性高分子の製造方法。

## 【請求項 14】

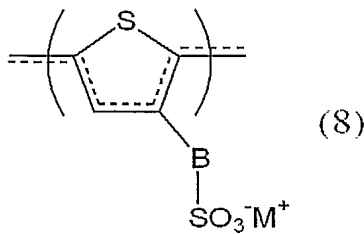
脱水縮合反応が、210℃以上350℃以内の範囲内の温度で加熱処理して行われる請

求項 11～13 のいずれか 1 項に記載の自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

【請求項 15】

一般式 (8)

【化 9】

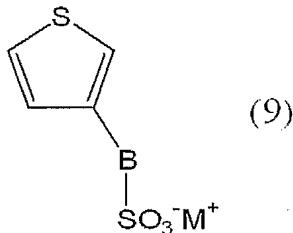


(式中、Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、 $p$ および $r$ は、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、 $q$ は0または1を表わす。 $M^+$ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士を脱水縮合することを特徴とする請求項 10 に記載の一般式 (4) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

【請求項 16】

一般式 (9)

【化 10】



で示されるモノマーを (共) 重合させた自己ドーブ型導電性高分子をさらに脱水縮合させることを特徴とする請求項 10 に記載の一般式 (4) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

【請求項 17】

請求項 11～16 のいずれか 1 項に記載の製造方法で得られた自己ドーブ型導電性高分子。

【請求項 18】

請求項 1～10 または 17 のいずれか 1 項に記載の自己ドーブ型の導電性高分子 (a) 及び溶剤 (b) を含む導電性組成物。

【請求項 19】

請求項 18 に記載の導電性組成物を基板上に塗布し、加熱することを特徴とする導電性膜の製造方法。

【請求項 20】

加熱が 210～350℃の温度で行われる請求項 19 に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項 21】

加熱が 120～250℃の温度で、10～600秒行われる請求項 19 に記載の導電性膜の製造方法。

【請求項 22】

請求項 19～21 のいずれか 1 項に記載の方法で製造された導電性膜。

【請求項 23】

膜厚が 1～1000 nm である請求項 22 に記載の導電性膜。

【請求項 24】

成形体の表面が請求項 1～10 及び請求項 17 のいずれか 1 項に記載の自己ドーブ型導



電性高分子で被覆されていることを特徴とする被覆物品。

【請求項 25】

成形体が基板であって、当該基板の片面、両面もしくは表面全体が請求項 1～10 及び請求項 17 のいずれか 1 項に記載の自己ドープ型導電性高分子で被覆されていることを特徴とする被覆物品。

【請求項 26】

成形体が基板であって、当該基板の片面、両面もしくは表面全体が請求項 18 に記載の導電性組成物で被覆されていることを特徴とする被覆物品。

【請求項 27】

基板がシリコンウエハーである請求項 25 または 26 に記載の被覆物品。

【請求項 28】

基板が酸化インジウム錫で全面もしくは一部分が被覆された基板である請求項 25 または 26 に記載の被覆物品。

【請求項 29】

請求項 1～10 及び請求項 17 のいずれか 1 項に記載の自己ドープ型の導電性高分子を含むことを特徴とする電子デバイス。

【請求項 30】

請求項 18 に記載の導電性組成物を含むことを特徴とする電子デバイス。

【請求項 31】

一対の陽極と陰極の間に、少なくとも一層の発光層を有する有機発光素子において、請求項 1～10 及び請求項 17 のいずれか 1 項に記載の自己ドープ型導電性高分子を陽極バッファ層に含むことを特徴とする有機発光素子。

【請求項 32】

スルホン酸基を有する自己ドープ型導電性高分子である請求項 31 に記載の有機発光素子。

【請求項 33】

スルホン結合を介して架橋されている請求項 31 または 32 に記載の有機発光素子。

【請求項 34】

請求項 1～10 及び請求項 17 のいずれか 1 項に記載の自己ドープ型導電性高分子を含む有機発光素子。

【請求項 35】

請求項 18 に記載の導電性組成物を含む有機発光素子。

【請求項 36】

前記発光層が蛍光発光性高分子材料からなる請求項 31 に記載の有機発光素子。

【請求項 37】

前記発光層が燐光発光性高分子材料からなる請求項 31 に記載の有機発光素子。

【請求項 38】

請求項 31～37 のいずれか 1 項に記載の有機発光素子を備えた有機 EL ディスプレイ。

【請求項 39】

請求項 38 の有機 EL ディスプレイを備えた携帯端末用表示デバイス。

## 【書類名】明細書

【発明の名称】架橋された自己ドーピング型導電性高分子、その製造方法、その被覆物品および電子デバイス

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気的特性を損なわずに、耐溶剤性、機械的特性が改質された自己ドーピング型導電性高分子、その製造方法、その自己ドーピング型導電性高分子を用いた導電性組成物、その自己ドーピング型導電性高分子で被覆された物品及び電子デバイスに関する。電子デバイスをさらに詳しく言えば、前記自己ドーピング型導電性高分子を用いた有機発光素子に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

自己ドーピング型の導電性高分子は、通常水に可溶であって容易に任意の形状に成形、製膜できる特徴をもっていることから大面積フィルムが容易にでき、また微細な加工が必要な電気素子に対しても極めて優れた加工性を有する特徴がある。

近年、自己ドーピング型導電性高分子は、この特徴を活かして電子線やイオン線等の荷電粒子線を用いたリソグラフィ工程におけるチャージアップ防止に使用されている。

## 【0003】

水溶性の自己ドーピング型導電性高分子に耐水性を付与する方法が開示されている。水溶性ポリチオフェン系の自己ドーピング型導電性高分子の耐水性を向上させるために脱水処理する方法が開示されている（特開平3-221520号公報；特許文献1参照）。

しかしながら、この方法では、水分含有量を減少させることにより水不溶性を発現させており、水溶性と水不溶性のそれぞれの自己ドーピング型導電性高分子の間の本質的な差異については開示がなく、不明である。

## 【0004】

水溶性のアニン系自己ドーピング型導電性高分子を塗布した基板を加熱処理することによって耐水性の導電体とする方法が示されている（特開平2001-98069号公報；特許文献2参照）。

しかしながら、この方法では、自己ドーピング型の導電性高分子のスルホン酸基および／またはカルボキシル基の脱離によって耐水性を付与させることから本来の導電性が低下しやすいという問題があった。特に、高温で処理することにより、自己ドーピング型の導電性高分子自体が分解し、導電性が著しく低下するという問題点があった。

## 【0005】

また、水溶性ポリイソチアナフテン系の自己ドーピング型導電性高分子およびその製造方法が開示されているが（特開平6-49183号公報；特許文献3参照）、その水溶液は酸素の影響を受けることが知られており（特開平8-259673号公報；特許文献4参照）、耐水性、耐溶剤性を改善する方法はこれまで知られていない。

## 【0006】

自己ドーピング型導電性高分子を含む導電性組成物の耐水性・耐溶剤性を向上させる方法として、熱硬化性のマトリックス樹脂を加える方法が特許文献5に開示されている（特開2000-186218号公報；特許文献5参照）。本方法は、絶縁性の高分子との混合物となるため自己ドーピング型導電性高分子単独に比べて導電性が低下する。また、導電性組成物を塗膜として利用する場合においては、所定の導電性を確保するためには厚い塗膜とする必要があるため単独膜に比べて透過率が低下することが知られている。

## 【0007】

ところで、電子デバイスは、自己ドーピング型導電性高分子を含む組成物および各種の薄膜が積層された状態で使用される。このとき、導電性高分子組成物層と接触する薄膜層との間で導電性高分子成分の溶出、導電性高分子組成物に含まれる添加剤の溶出または各種薄膜層から導電性高分子組成物層への成分の溶出が生じ、これにより電子デバイスの性能が著しく低下するという問題点があり、導電性組成物として耐溶剤性に優れた材料が求められていた。

## 【0008】

たとえば、現在開発されている高分子型有機発光素子は、透明基板側から、陽極（透明）／陽極バッファ層／発光層／陰極を順次設けたものが代表的であり各種の薄膜が積層された状態で使用される。

ここで、陽極バッファ層は陽極表面を平坦化して電氣的短絡を防ぐ目的で、また発光層から陽極へのホール注入に対する注入障壁を緩和する目的で挿入される。この陽極バッファ層は、現在、導電性高分子材料であるポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）とポリスチレンスルホン酸（PSS）の混合体が広く用いられている。

また、本出願人は、既に1wt%で弱酸性を示すイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子が陽極バッファ層として有用であることを提案している。

## 【0009】

前記、ポリ（3，4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）とポリスチレンスルホン酸（PSS）の混合体は、ドーパントとなるPSS中にスルホン酸基を有しており、また、自己ドーブ型導電性高分子もその分子構造中にスルホン酸基を有している。いずれの導電性高分子を陽極バッファ層に用いてもそのスルホン酸基が結晶水として抱え込む水が素子中で放出されることによる劣化防止がさらに解決すべき課題として残されていた。

## 【0010】

このような水の移動に伴う劣化に関しては、鋭意検討されており、特に外気から素子内に浸透してくる水が発光層に到達しないようにするためにバリア層を設ける方法等が開示されている（特開2004-134151号公報；特許文献6参照）。

## 【0011】

【特許文献1】特開平3-221520号公報

【特許文献2】特開平2001-98069号公報

【特許文献3】特開平6-49183号公報

【特許文献4】特開平8-259673号公報

【特許文献5】特開2000-186218号公報

【特許文献6】特開2004-134151号公報

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0012】

本発明の第一の課題は、導電性を大きく低下させることなく耐溶剤性、機械的特性を付与できなかった自己ドーブ型導電性高分子に耐溶剤性、機械的特性を付与し得る高分子鎖間が架橋された自己ドーブ型導電性高分子及びその製造方法を提供することにある。

本発明の第二の課題は、耐溶剤性、機械的特性が付与された高分子鎖間が架橋された自己ドーブ型導電性高分子で被覆された物品、電子デバイスを提供することにある、電子デバイスをより詳しく言うと有機発光素子を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0013】

本発明者らは、自己ドーブ型導電性高分子を部分的に架橋することにより、耐溶剤性、機械的特性が得られることを発見し、本発明を完成した。

特に、イソチアナフテン骨格を含む導電性高分子を架橋することにより、電氣的特性を失わずに耐溶剤性、機械的特性を付与できる。

さらに3位置換型チオフェン骨格を含む導電性高分子を架橋することにより、電氣的特性を大きく損なうことなく耐溶剤性、機械的特性を付与できる。

## 【0014】

スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子は、短時間の加熱では分解せず、高温で加熱すると架橋が起こり耐溶剤性が高く、強度にも優れた自己ドーブ型導電性高分子に変化することを見出した。これは、加熱によりスルホン酸基が別のイソチアナフテンの芳香環の水素原子と脱水反応し、スルホン結合が生成したため

と考えられる。

さらに、本発明者らは、チオフェン構造の3位に直接、または側鎖を介して置換したスルホン酸基を有するチオフェン骨格を含む自己ドープ型導電性高分子においても高温で加熱すると架橋が起こり耐溶剤性が高く、強度にも優れた自己ドープ型導電性高分子に変化することを見出した。これは、3位置換チオフェンの4位の水素原子と脱水反応しスルホン結合が生成したためと考えられる。

#### 【0015】

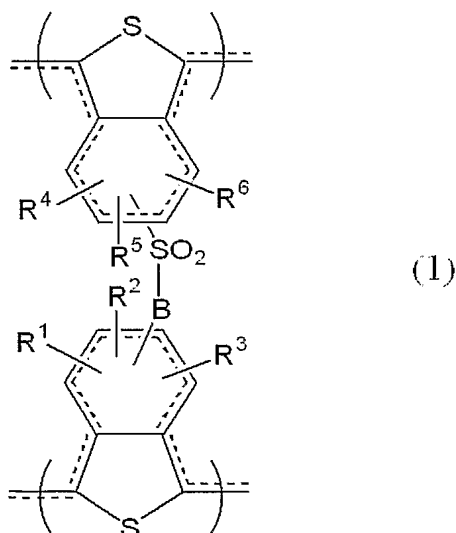
すなわち、本発明は以下の自己ドープ型導電性高分子、その製造方法、その導電性高分子を含む導電性組成物、その被覆物品及びその導電性高分子を用いた電子デバイス等に関する。

#### 【0016】

さらに詳しくは、本発明は以下の各発明を含む。

1. 自己ドープ型導電性高分子であって、高分子鎖間が架橋していることを特徴とする自己ドープ型導電性高分子。
2. スルホン酸基を有する前記1に記載の自己ドープ型導電性高分子。
3. 架橋がスルホン結合を介してされ、そのスルホン結合が高分子の繰返し単位の1～90モル%含まれている請求項1または2に記載の自己ドープ型導電性高分子。
4. スルホン酸基を有する自己ドープ型導電性高分子であって、X線光電子分光法によるスルホン酸基の結合エネルギーより0.5～2 eV低い結合エネルギーの結合を介して高分子鎖間が架橋している前記1～3のいずれか1項に記載の自己ドープ型導電性高分子。
5. スルホン酸基を有するイソチアナフテン骨格を含む前記1～4のいずれか1項に記載の自己ドープ型導電性高分子。
6. スルホン結合の架橋構造が、一般式(1)

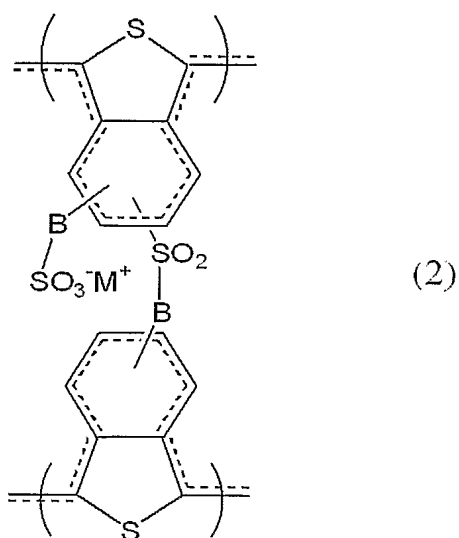
#### 【化1】



(式中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わす。Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。 $M^+$ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造である前記5に記載の自己ドープ型導電性高分子。

7. スルホン結合の架橋構造が、一般式(2)

## 【化 2】

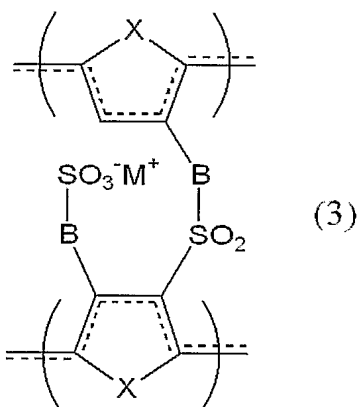


(式中、Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M<sup>+</sup>は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造である前記6に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

8. 自己ドーピング型導電性高分子が、スルホン酸基を有する複素五員環骨格を含む前記2～4のいずれかに記載の自己ドーピング型導電性高分子。

9. スルホン結合の架橋構造が、一般式(3)

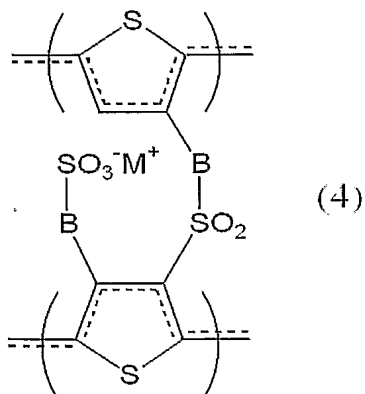
## 【化 3】



(式中、Xは $-S-$ 、 $-O-$ 、または $-N(-R^{15})-$ を表わし、R<sup>15</sup>は、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表わし、Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。M<sup>+</sup>は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される化学構造を含む前記8に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

10. スルホン結合の架橋構造が、一般式(4)

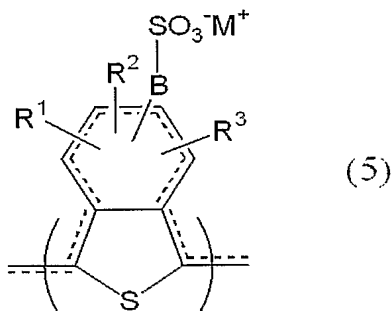
【化4】



(式中、Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。 $M^+$ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造である前記9に記載の自己ドーピング型導電性高分子。

## 11. 一般式(5)

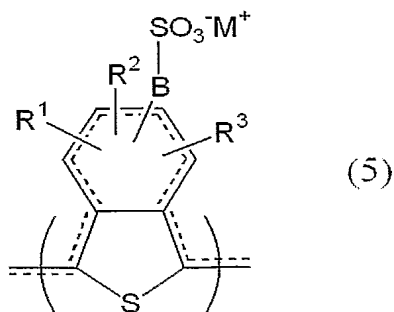
【化5】

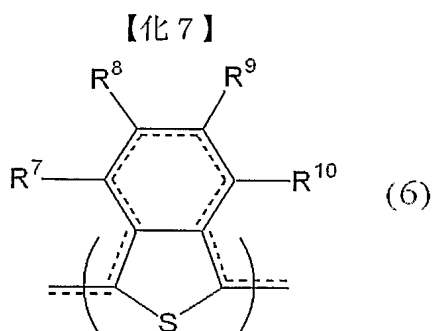


(式中、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わすが、 $R^1 \sim R^3$ のいずれか一つは水素原子である。Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して、0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わす。 $M^+$ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造を含む自己ドーピング型導電性高分子同士を脱水縮合することを特徴とする前記6に記載の一般式(1)で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーピング型導電性高分子の製造方法。

## 12. 一般式(5)および/または一般式(6)

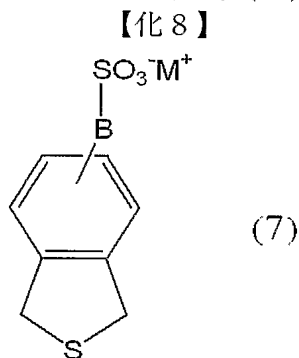
【化6】





(式中、 $R^1 \sim R^3$  および  $R^7 \sim R^{10}$  は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2 ～ 20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または  $-B-SO_3^-M^+$  基を表わすが、 $R^7 \sim R^{10}$  のいずれか一つは水素原子である。B は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$  を表わし、p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ～ 3 の整数を表わし、q は 0 または 1 を表わす。 $M^+$  は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示される構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士を脱水縮合する前記 6 に記載の一般式 (1) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

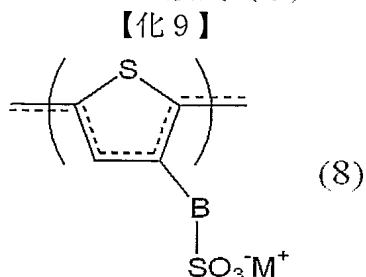
### 13. 一般式 (7)



(式中、B は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$  を表わし、p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ～ 3 の整数を表わし、q は 0 または 1 を表わす。 $M^+$  は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。) で示されるモノマーを (共) 重合させた自己ドーブ型導電性高分子をさらに脱水縮合させることを特徴とする前記 7 に記載の一般式 (2) で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

14. 脱水縮合反応が、210℃以上350℃以内の範囲内の温度で加熱処理して行われる前記 11 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

### 15. 一般式 (8)

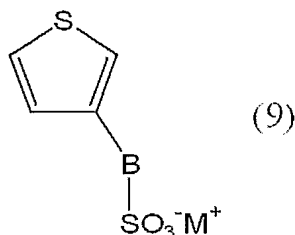


(式中、B は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$  を表わし、p および r は、それぞれ独立して、0 または 1 ～ 3 の整数を表わし、q は 0 または 1 を表わす。 $M^+$  は、水素イ

オン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。)で示される構造を含む自己ドーブ型導電性高分子同士を脱水縮合することを特徴とする前記10に記載の一般式(4)で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

16. 一般式(9)

【化10】



で示されるモノマーを(共)重合させた自己ドーブ型導電性高分子をさらに脱水縮合させることを特徴とする前記10に記載の一般式(4)で示されるスルホン結合の架橋構造を含む自己ドーブ型導電性高分子の製造方法。

17. 前記11~16のいずれか1項に記載の製造方法で得られた自己ドーブ型導電性高分子。

18. 前記1~10または17のいずれか1項に記載の自己ドーブ型の導電性高分子(a)及び溶剤(b)を含む導電性組成物。

19. 前記18に記載の導電性組成物を基板上に塗布し、加熱することを特徴とする導電性膜の製造方法。

20. 加熱が210~350℃の温度で行われる前記19に記載の導電性膜の製造方法。

21. 加熱が120~250℃の温度で、10~600秒行われる前記19に記載の導電性膜の製造方法。

22. 前記19~21のいずれか1項に記載の方法で製造された導電性膜。

23. 膜厚が1~1000nmである前記22に記載の導電性膜。

24. 成形体の表面が前記1~10及び前記17のいずれか1項に記載の自己ドーブ型導電性高分子で被覆されていることを特徴とする被覆物品。

25. 成形体が基板であって、当該基板の片面、両面もしくは表面全体が前記1~10及び前記17のいずれか1項に記載の自己ドーブ型導電性高分子で被覆されていることを特徴とする被覆物品。

26. 成形体が基板であって、当該基板の片面、両面もしくは表面全体が前記18に記載の導電性組成物で被覆されていることを特徴とする被覆物品。

27. 基板がシリコンウエハーである前記25または26に記載の被覆物品。

28. 基板が酸化インジウム錫で全面もしくは一部分が被覆された基板である前記25または26に記載の被覆物品。

29. 前記1~10及び前記17のいずれか1項に記載の自己ドーブ型の導電性高分子を含むことを特徴とする電子デバイス。

30. 前記18に記載の導電性組成物を含むことを特徴とする電子デバイス。

31. 一対の陽極と陰極の間に、少なくとも一層の発光層を有する有機発光素子において、前記1~10及び前記17のいずれか1項に記載の自己ドーブ型導電性高分子を陽極バッファ層に含むことを特徴とする有機発光素子。

32. スルホン酸基を有する自己ドーブ型導電性高分子である前記31に記載の有機発光素子。

33. スルホン結合を介して架橋されている前記31または32に記載の有機発光素子。

34. 前記1~10及び前記17のいずれか1項に記載の自己ドーブ型導電性高分子を含む有機発光素子。

35. 前記18に記載の導電性組成物を含む有機発光素子。

36. 前記発光層が蛍光発光性高分子材料からなる前記31に記載の有機発光素子。



37. 前記発光層が燐光発光性高分子材料からなる前記31に記載の有機発光素子。

38. 前記31～37のいずれか1項に記載の有機発光素子を備えた有機ELディスプレイ。

39. 前記38の有機ELディスプレイを備えた携帯端末用表示デバイス。

【発明の効果】

【0017】

本願の好ましい実施態様における自己ドープ型導電性高分子は、導電性を大きく低下させることなく自己ドープ型導電性高分子に耐溶剤性、機械的特性を付与することができる。

本願の好ましい実施態様における自己ドープ型導電性高分子は、帯電防止剤、電子デバイス、有機発光素子の陽極バッファ層として有用である。

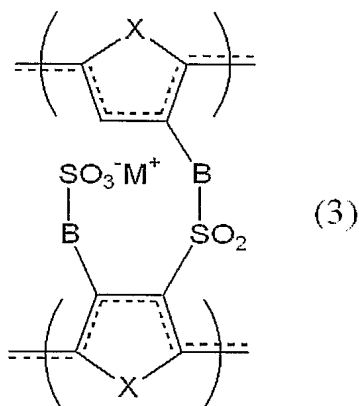
【0018】

特に、シリコンウエハーおよび化合物半導体ウエハーの表面、裏面、もしくは全面に本発明の架橋された自己ドープ型導電性高分子が被覆されることにより、絶縁性の化合物半導体ウエハーのみならず半導体であるシリコンウエハーに蓄積される予期せぬチャージを除去することができる。このため走査電子顕微鏡を用いたウエハー検査の精度が向上し有用である。なお、本発明の架橋された自己ドープ型の導電性高分子は、機械強度に優れていることから、裏面を被覆したウエハーを機械搬送しても被覆膜が傷ついて導電性の低下を招くことがなく、また、ごみの発生も抑止されることからウエハー検査のスループットを向上させることができる。

【0019】

一方、一般式(3)

【化11】



で示されるチオフェン骨格を有する自己ドープ型導電性高分子は、比較的低温でスルホン架橋体となるため高分子フィルム、高分子繊維、高分子基板、高分子樹脂成型体の表面に被覆後、加熱処理することによって容易に帯電防止膜を形成させることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

これまで、自己ドープ型導電性高分子に耐溶剤性、特に耐水性を付与する方法としては、水溶性ポリアニリン型の自己ドープ型導電性高分子を200℃程度で15分ほど加熱処理することにより、導電性高分子のカルボン酸基、スルホン酸基等が一部脱離して耐水性が増加するとされている。

しかし、高温で加熱処理することにより、その物質自体が分解するため本来必要な性質である表面抵抗値が低下することも知られていた。

【0021】

本発明者らは、このような水溶性自己ドープ型導電性高分子を一部架橋することにより大きな導電性の低下を伴うことなく耐溶剤性が向上することを見出した。

架橋方法としては、どのような方法でも構わないが、架橋性のモノマーを使用して重合

すると本来必要な水等の溶剤への溶解性が低下するので、溶液で塗膜した後に架橋する方法が好ましい。

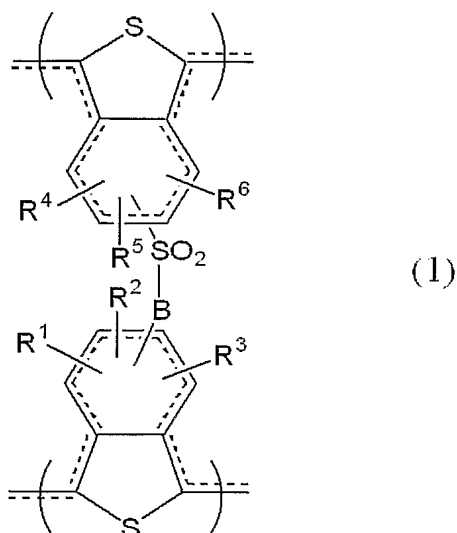
水溶性イソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子では、300℃で短時間（5分以内）の加熱により、一部のスルホン酸基が、別のイソチアナフテンのベンゼン環と縮合して架橋構造が生成し、電気的特性が低下せずに耐水性が増加する。

上記のようにイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子のポリマー鎖を架橋することにより、耐水性のみならず耐溶剤性にも優れたものになる。架橋方法は、基本的にはどのような方法でも構わないが、スルホン結合で架橋された構造を含有するポリイソチアナフテン型の自己ドーブ型導電性高分子が耐熱性、耐水性のみならず耐溶剤性にも優れている。

#### 【0022】

更に詳しくは、本発明の好ましい実施態様における架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、 $\pi$ 電子共役系高分子の繰返し単位の少なくとも1つの構造単位にプレnstेटド酸基を有し、さらに詳細には、化学構造は限定されないが、好ましくは一般式(1)

#### 【化12】



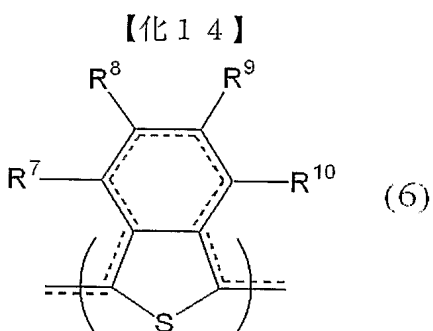
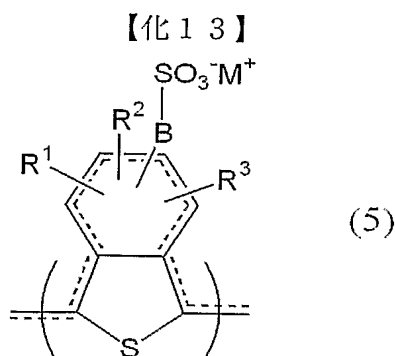
で示されるスルホン結合で架橋された構造を含有するものであってもよい。

#### 【0023】

一般式(1)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数1～20の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数2～20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、 $-B-SO_3^-M^+$ 基を表わす。Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を示し、pおよびrは独立して0または1～3の整数、qは0または1を表わす。 $M^+$ は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第4級アンモニウムイオンを表わす。

#### 【0024】

一般式(1)で示される架橋構造は、一般式(5)および/または一般式(6)



で示される構造を有する自己ドーブ型導電性高分子同士を脱水縮合することにより製造することができる。

#### 【0025】

一般式 (5) および (6) 中、 $R^1 \sim R^3$ 、 $R^7 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立して水素原子、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数 1～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルコキシ基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基、炭素数 2～20 の直鎖状もしくは分岐状のアルケニルオキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、シアノ基、トリハロメチル基、フェニル基、置換フェニル基、または  $-B-SO_3^-M^+$  基を表わすが、 $R^7 \sim R^{10}$  のいずれか一つは水素原子である。B は、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$  を表わし、p および r は独立して 0 または 1～3 の整数を表わし、q は 0 または 1 を表わす。 $M^+$  は、水素イオン、アルカリ金属イオン、または第 4 級アンモニウムイオンを表わす。

#### 【0026】

ここで、前記  $R^1 \sim R^{10}$  の特に好ましい例としては、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルケニル基、アルケニルオキシ基、フェニルおよび置換フェニル基、スルホン酸基が挙げられる。アルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エトキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、アセトニル、フェナシル等が挙げられ、アルケニル基の具体例としては、アリル、1-ブテニル、アルコキシ基としてはメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、オクチルオキシ、ドデシルオキシ等が挙げられ、置換フェニル基の具体例としてはフロロフェニル基、クロロフェニル基、ブロモフェニル基、メチルフェニル基、メトキシフェニル基等が挙げられる。

#### 【0027】

上記のアルキル基、アルコキシ基、アルケニル基またはアルケニルオキシ基の鎖中には、カルボニル結合、エーテル結合、エステル結合、スルホン酸エステル結合、アミド結合、スルホンアミド結合、スルフィド結合、スルフィニル結合、スルホニル結合、イミノ結合を有してもよい。アルキルエステル基の具体例としては、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、ブトキシカルボニル等のアルコキシカルボニル基、アセトキシ、ブチロイルオキシ等のアシルオキシ基、メトキシエトキシ、メトキシエトキシエトキシ等が挙げられる。

## 【0028】

$M^+$ は、水素イオン、 $Na^+$ 、 $Li^+$ または $K^+$ 等のアルカリ金属イオン、 $N(R^{11})(R^{12})(R^{13})(R^{14})^+$ で表わされる第4級アンモニウムのカチオンを表わし、 $M^+$ は前記カチオンを一種類以上含む混合物であってもよい。

上記の $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1乃至30の直鎖状もしくは分岐状の置換もしくは非置換アルキル基、または置換もしくは非置換アリール基を表わし、アルコキシ基、ヒドロキシ基、オキシアルキレン基、チオアルキレン基、アゾ基、アゾベンゼン基、p-ジフェニレンオキシ基のごとき炭素、水素以外の元素を含む基を含むアルキルまたはアリール基であってもよい。

第4級アンモニウムのカチオンとしては、例えば $NH_4^+$ 、 $NH(CH_3)_3^+$ 、 $NH(C_6H_5)_3^+$ 、 $N(CH_3)_2(CH_2OH)(CH_2-Z)^+$ 等が挙げられる（但し、Zは化学式量が600以下の任意の置換基を表わす。例えば、フェノキシ基、p-ジフェニレンオキシ基、p-アルコキシジフェニレンオキシ基、p-アルコキシフェニルアゾフェノキシ基等の置換基である。）。特定カチオンに変換するために、通常のイオン交換樹脂を用いてもよい。

## 【0029】

一般式(1)～一般式(9)におけるBは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは、それぞれ独立して0または1～3の整数を表わし、qは0または1を表わし、 $p=z=r=0$ の場合はBは、単結合を表わし、 $-B-SO_3^-M^+$ は、 $-SO_3^-M^+$ として硫黄原子が目的結合部位に直接結合する。

Bの望ましい例としては、単結合、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ペンチレン、ヘキシレン、アリーレン、ブタジエニレン、オキシメチレン、オキシエチレン、オキシプロピレン、メチレンオキシエチレン、エチレンオキシエチレン等が挙げられる。

Bを表わす $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ において、そのようなとりわけ望ましいBの例としては、単結合、エチレン、プロピレン、オキシエチレン、エチレンオキシエチレンが挙げられる。

## 【0030】

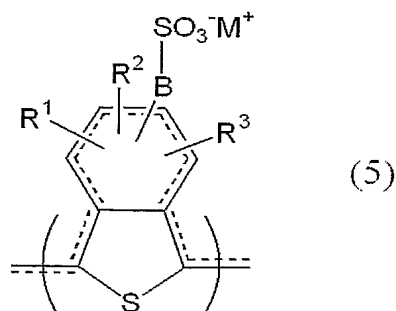
本発明の好ましい実施態様における自己ドーブ型導電性高分子構成成分のうち一般式(1)で示される架橋構造部分は、高分子の繰り返し単位の1～90モル%含まれていることが好ましく、20～80モル%が特に好ましい。1モル%未満であると耐水性が低下する傾向があり、90モル%を超えると導電性が低下する傾向がある。

## 【0031】

本発明に係る自己ドーブ型導電性高分子は、ポリアニリン構造、ポリピロール構造、ポリチオフェン構造、ポリカルバゾール構造等であってもよい。

本発明の好ましい実施態様における自己ドーブ型導電性高分子構成成分のうち一般式(1)で示される架橋構造部分以外の部分は、導電性が損なわれなければ、特に制限はないが、イソチアナフテン骨格を有することが好ましい。すなわち、一般式(5)で示される構造の構成成分および／または一般式(6)で示される構造の構成成分の(共)重合体であることが好ましい。更に、一般式(5)

## 【化15】



(式中、 $R^1 \sim R^3$ 、Bは前記の通りである。)で示される構造が部分的に含まれる自己ド

ープ型導電性高分子であることが好ましい。この場合スルホン酸基と脱水縮合させてスルホン結合で架橋させるためには前記 $R^1 \sim R^3$ の内、少なくとも一つは水素原子である必要がある。更に、好ましい構造は、一般式(7)で示されるモノマーを(共)重合させたものであり、これを脱水縮合させて架橋したものが一般式(2)で示されるスルホン結合の架橋構造で架橋したものである。更に、前記Bの構造は存在しないで、硫黄原子が直接ベンゼン環に結合した構造が好ましい。

#### 【0032】

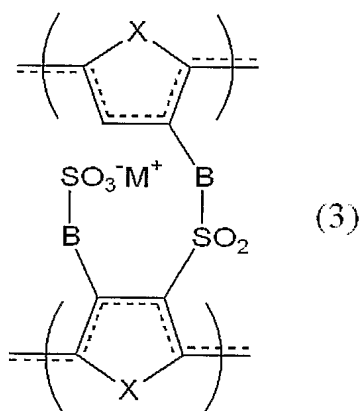
本発明における一般式(5)および/または一般式(6)のイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、直接あるいは分子の側鎖を介してスルホン酸基を共有結合した水溶性の導電性高分子である。

イソチアナフテン構造を含む具体的なポリマーとしては、ポリ(イソチアナフテンスルホン酸)またはこれらの各種塩構造体および置換誘導体、ポリ(イソチアナフテンスルホン酸-c o -イソチアナフテン)等の繰り返し単位を含む(共)重合体またはこれらの各種塩構造体および置換誘導体等を挙げることができる。

#### 【0033】

更に詳しくは、本発明の架橋された自己ドーブ型導電性高分子は一般式(3)、

#### 【化16】



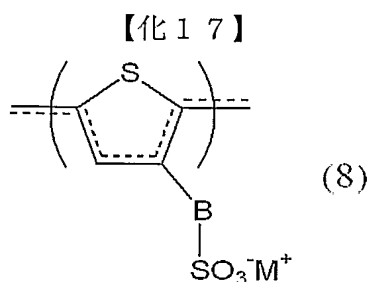
で示されるスルホン結合で架橋された構造を含有することが好ましい。

一般式(3)中、Xは、 $-S-$ 、 $-O-$ 、または $-N(-R^{15})-$ のいずれかを表わす。 $R^{15}$ は、それぞれ独立して水素原子、炭素数1~20の直鎖状もしくは分岐状のアルキル基、炭素数2~20の直鎖状もしくは分岐状のアルケニル基を表わす。Bは、 $-(CH_2)_p-(O)_q-(CH_2)_r-$ を表わし、pおよびrは独立して0または1~3の整数を表わし、qは0または1を表わす。 $M^+$ は、水素イオン、アルカリ金属イオンまたは第4級アンモニウムイオンを表わす。

ここで、前記 $R^{15}$ が表わす特に好ましいアルキル基の具体例としては、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、テトラデシル、ヘキサデシル、エトキシエチル、メトキシエチル、メトキシエトキシエチル、アセトン、フェナシル等が挙げられ、アルケニル基の具体例としては、アリル、1-ブテニル等が挙げられる。

#### 【0034】

一般式(4)で示される架橋構造は、一般式(8)



(式中、B、Bに含まれる p、q、r、および  $M^+$  は前記と同じ)  
 で示される構造を有する自己ドープ型導電性高分子を脱水縮合することにより製造することができる。

#### 【0035】

前記(共)重合体におけるスルホン酸基を含む化学構造の繰り返し単位は、通常、(共)重合体の全繰り返し単位の 100 モル%～50 モル%、好ましくは 100 モル%～80 モル%の範囲であり、他の  $\pi$  共役系化学構造からなる繰り返し単位を含む(共)重合体であってもよく、2 種～5 種の繰り返し単位からなる(共)重合体組成であってもよい。

なお、本発明において、「繰り返し単位を含む(共)重合体」とは、必ずしもその単位を連続して含む(共)重合体に限定されず、 $\pi$  共役系主鎖に基づく所望の導電性が発現される限りにおいてランダムコポリマーのように  $\pi$  共役系主鎖に不規則、不連続に繰り返し単位を含む(共)重合体の意味である。

#### 【0036】

一般式(5)で示される化学構造の好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-プロピル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ヘキシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-デシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-クロロ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブロモ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-トリフルオロメチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(スルホメタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-スルホエタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-スルホエトキシ)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)メタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)エタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル等もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

#### 【0037】

一般式(6)で示される化学構造の好ましい具体例としては、5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メチル-4-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-プロピル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ヘキシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-デシル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル等

, 3-ジイル、6-メトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-エトキシ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-クロロ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-ブロモ-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、6-トリフルオロメチル-5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(スルホメタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-スルホエタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-スルホエトキシ)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)メタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-(2'-(2''-スルホエトキシ)エタン)イソチアナフテン-1, 3-ジイル等もしくはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等、またはイソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-メチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4, 5-ジメチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5, 6-ジメチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4, 5-ジメトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5, 6-ジメトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4-エチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-エチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4, 5-ジエチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5, 6-ジエチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、4, 5-ジエトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5, 6-ジエトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-プロピル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-プロピル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-エチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-プロピル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-エチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-ブチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-ヘキシル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-デシル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-メトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-エトキシ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-クロロ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-ブロモ-イソチアナフテン-1, 3-ジイル、5-トリフルオロメチル-イソチアナフテン-1, 3-ジイル等を挙げることができる。

#### 【0038】

一般式(7)で示される化学構造の好ましい具体例としては、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-4-スルホン酸、4-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、4-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、5-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-4-スルホン酸、6-メチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-4-スルホン酸、6-エチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-プロピル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-ブチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-ヘキシル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-デシル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-メトキシ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-エトキシ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-クロロ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-ブロモ-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、6-トリフルオロメチル-1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-スルホン酸、1, 3-ジヒドロイソチアナフテン-5-メタンスルホン酸、(1', 3'-ジヒドロ-5'-イソチアナフテニル)メタンスルホン酸、2-(1', 3'-ジヒドロ-5'-イソチアナフテニル)エタンスルホン酸、(2-(1', 3'-ジヒドロ-5'-イソチアナフテニル)エチルオキシ)メタンスルホン酸等またはそれらのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメ

チルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

#### 【0039】

一般式(8)で示される化学構造の好ましい具体例としては、3-スルホチオフェン-2, 5-ジイル、3-スルホメチルチオフェン-2, 5-ジイル、3-(2'-スルホエチル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(3'-スルホプロピル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(4'-スルホブチル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(5'-スルホペンチル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(8'-スルホオクチル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(9'-スルホノニル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(10'-スルホデシル)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(2'-スルホエチルオキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(3'-スルホプロポキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(4'-スルホブトキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(5'-スルホペンチルオキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシルオキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチルオキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(8'-スルホオクチルオキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(9'-スルホノニルオキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-(10'-スルホデシルオキシ)チオフェン-2, 5-ジイル、3-スルホピロール-2, 5-ジイル、3-スルホメチルピロール-2, 5-ジイル、3-(2'-スルホエチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(3'-スルホプロピル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(4'-スルホブチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(5'-スルホペンチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(6'-スルホヘキシル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(7'-スルホヘプチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(8'-スルホオクチル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(9'-スルホノニル)ピロール-2, 5-ジイル、3-(10'-スルホデシル)ピロール-2, 5-ジイル等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

#### 【0040】

一般式(9)で表される化学構造の好ましい具体例としては、3-チエニルスルホン酸、3-チエニルメタンスルホン酸、2-(3'-チエニル)エタンスルホン酸、3-(3'-チエニル)プロパンスルホン酸、4-(3'-チエニル)ブタンスルホン酸、5-(3'-チエニル)ペンタンスルホン酸、6-(3'-チエニル)ヘキサンスルホン酸、7-(3'-チエニル)ヘプタンスルホン酸、8-(3'-チエニル)オクタンスルホン酸、9-(3'-チエニル)ノナンスルホン酸、10-(3'-チエニル)デカンスルホン酸、2-(3'-チエニル)オキシエタンスルホン酸、3-(3'-チエニル)オキシプロパンスルホン酸、4-(3'-チエニル)オキシブタンスルホン酸、5-(3'-チエニル)オキシペンタンスルホン酸、6-(3'-チエニル)オキシヘキサンスルホン酸、7-(3'-チエニル)オキシヘプタンスルホン酸、8-(3'-チエニル)オキシオクタンスルホン酸、9-(3'-チエニル)オキシノナンスルホン酸、10-(3'-チエニル)オキシデカンスルホン酸等、もしくはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、メチルアンモニウム塩、エチルアンモニウム塩、ジメチルアンモニウム塩、ジエチルアンモニウム塩、トリメチルアンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、テトラメチルアンモニウム塩、テトラエチルアンモニウム塩等を挙げることができる。

また、式(1)~(4)以外の具体例としては、ポリ(カルバゾール-N-アルカンスルホン酸)、ポリ(フェニレン-オキシアルカンスルホン酸)、ポリ(フェニレンビニレン-アルカンスルホン酸)、ポリ(フェニレンビニレン-オキシアルカンスルホン酸)、ポリ(アニリンアルカンスルホン酸)、ポリ(アニリンチオアルカンスルホン酸)、ポリ(アニリシ-N-アルカンスルホン酸)、またはこれらの置換誘導体、6-スルホナフト[2, 3-c]チオフェン-1, 3-ジイルで示される自己ドーブ型導電性高分子のスルホン



結合で架橋された構造を挙げることができる。

【0041】

本発明の好ましい実施態様における架橋された自己ドーブ型導電性高分子の製造に用いられるイソチアナフテン骨格もしくはチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の分子量は、構成する繰返し単位の化学構造によって異なるため一概に規定することはできないが、本発明の目的に適うものであればよく特に限定されない。主鎖を構成する繰返し単位数（重合度）によって表せば、通常、5～2000、好ましくは10～1000の範囲の重合度のものが挙げられる。

【0042】

本発明の一般式（1）または一般式（2）で示される自己ドーブ型の導電性高分子の製造に用いられる一般式（5）および／または一般式（6）で示される化学構造のイソチアナフテン骨格を含む自己ドーブ型の導電性高分子の特に好ましい具体例としては、

- i) 一般式（5）で示される化学構造の一例である5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルの重合体、および／またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、
- ii) 一般式（5）で示される化学構造の一例である5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイルを80モル%以上含有するランダムコポリマー、ポリ（5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル-co-イソチアナフテン-1, 3-ジイル）、および／またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、等が挙げられる。

【0043】

本発明の一般式（3）または一般式（4）で示される自己ドーブ型の導電性高分子の製造に用いられる一般式（8）で示される化学構造のチオフェン骨格を含む自己ドーブ型の導電性高分子の特に好ましい具体例としては、

- i) 一般式（8）で示される化学構造の一例である3-（2'-スルホエチル）チオフェン-2, 5-ジイルの重合体、および／またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、
- ii) 一般式（8）で示される化学構造の一例である3-（3'-スルホプロピル）チオフェン-2, 5-ジイルの重合体、および／またはそのリチウム塩、ナトリウム塩、アンモニウム塩、トリエチルアンモニウム塩、等が挙げられる。

【0044】

本発明における一般式（1）または一般式（2）で示されるイソチアナフテン骨格を有する架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、一般式（5）および／または一般式（6）で示される自己ドーブ型導電性高分子のスルホン酸が分子間もしくは分子鎖間で脱水縮合反応することによって製造される。

また、本発明における一般式（3）または一般式（4）で示されるチオフェン骨格を有する架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、一般式（8）で示される自己ドーブ型導電性高分子のスルホン酸が分子間もしくは分子鎖間で脱水縮合反応することによって製造される。

【0045】

本発明の一般式（5）および／または一般式（6）、もしくは一般式（8）で示される自己ドーブ型の導電性高分子を加熱処理した導電性高分子は、スルホン結合を含む、すなわち、一般式（1）または一般式（2）に示されるスルホン結合で架橋されたイソチアナフテン骨格、または一般式（3）もしくは一般式（4）で示されるチオフェン骨格を有する。このことは、基板上に形成された塗膜をX線光電子分光法（以下XPSと略す）により解析するとチオフェン環を構成する硫黄原子のS 2p、スピン3/2の結合エネルギーに基づくピーク、スルホン酸基を構成する硫黄原子のS 2p、スピン3/2の結合エネルギーに基づくピークの他に、スルホン結合由来のピークが新たに生成していることにより確認される。

## 【0046】

スルホン結合由来の硫黄原子の前記結合エネルギーは、チオフェン環を構成する硫黄原子とスルホン酸基を構成する硫黄原子の中間の結合エネルギーを有する。更に詳しくは、スルホン酸基を構成する硫黄原子のS 2p、スピン3/2の結合エネルギーに対して、0.5 eV～2 eV低い位置にピークを有している。スルホン結合由来の硫黄原子の結合エネルギーとスルホン酸基を構成する硫黄原子の結合エネルギーとの差が0.5 eV～1 eVのときは、此処の結合エネルギーピークは一体となって広い半値幅のピークとなって現われ、ピークフィッティングによって此処のピークを分離することができる。

## 【0047】

本発明における架橋された自己ドーブ型の導電性高分子は、XPSによる分析でスルホン結合に由来するピークが検出される導電体もしくは導電性組成物が好ましく、より好ましくは、強度比率＝スルホン結合の存在に基づくピーク強度／スルホン酸を構成する硫黄原子の存在に基づくピーク強度、で示される強度比率が0.1～1.0の範囲にある導電体もしくは導電性組成物である。強度比率としては0.5～1.0の範囲が特に好ましい。

## 【0048】

本発明における一般式(1)で示される架橋構造を有する自己ドーブ型導電性高分子は、一般式(5)および／または一般式(6)で示される構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を加熱することにより得ることが好ましい。特に、一般式(5)および／または一般式(6)で示される構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む導電性組成物を基板の表面に塗布し膜状とした後、基板を210～350℃以下の温度範囲内で、1秒～10分の加熱処理をすることによって製造することが好ましい。温度範囲は、好ましくは250～300℃であり、加熱時間は、10秒～5分が好ましく、より好ましくは30秒～5分である。加熱温度が210℃未満であると加熱時間を15分としても耐溶性、特に耐水性は得られにくく、350℃を超えると現実的な加熱時間では、導電性が低下する傾向にある。加熱時間も短すぎると耐溶性が低下しやすく、長すぎれば、導電性が低下する。

## 【0049】

本発明における一般式(4)で示される架橋構造を有する自己ドーブ型導電性高分子は、一般式(8)で示される構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を加熱することにより得ることが好ましい。特に、一般式(8)で示される構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を含む導電性組成物を基板の表面に塗布し膜状とした後、基板を120～250℃以下の温度範囲内で、1秒～10分の加熱処理をすることによって製造することが好ましい。温度範囲は、好ましくは150～200℃であり、加熱時間は、10秒～5分が好ましく、より好ましくは30秒～5分である。加熱温度が120℃未満であると加熱時間を15分としても耐溶性等が低下しやすく、250℃を超えると現実的な加熱時間では、導電性が低下する。加熱時間も短すぎると耐溶性が低下しやすく、長すぎれば、導電性が低下する。

## 【0050】

本発明の好ましい方法によれば、空気中の加熱処理においても酸素酸化による劣化の影響は認められず、空気中でも問題なく実施することができる。加熱によるスルホン結合の形成は、脱水縮合反応のため雰囲気の影響は基本的に受けず不活性ガス雰囲気の中でも実施することができる。

架橋構造の自己ドーブ型導電性高分子を得るための加熱方法は、非架橋の一般式(5)、(6)または(8)の構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を基板上に塗布した後、ホットプレートで加熱する方法、基板全体をオーブンで加熱する方法があるが、熱伝導性が良く効率的に加熱ができるホットプレートを用いる方法がもっとも好ましい。

## 【0051】

本発明における一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子、または一般式(3)で示されるチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性

高分子を製造する際に用いられる基板は、石英ガラス、バリウムボロシリケートガラス等の低ソーダガラス、ステンレス、銅、鉄等の金属、シリコンウエハー、ガリウム砒素、インジウム燐、窒化ガリウム、SiC等の化合物半導体ウエハー等が挙げられる。熱伝導性の高い基板を用いることによって、一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子、または一般式(3)で示されるチオフエン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子を効率的に製造することができる。

#### 【0052】

特に、シリコンウエハーおよび化合物半導体ウエハーの表面、裏面、もしくは全面に本発明の架橋された自己ドーブ型導電性高分子が被覆されることにより、絶縁性の化合物半導体ウエハーのみならず半導体であるシリコンウエハーに蓄積される予期せぬチャージを除去することができる。このため走査電子顕微鏡を用いたウエハー検査の精度が向上し有用である。なお、本発明の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子は、機械強度に優れていることから、裏面を被覆したウエハーを機械搬送しても被覆膜が傷ついて導電性の低下を招くことがなく、また、ごみの発生も抑止されることからウエハー検査のスループットを向上させることができる。

#### 【0053】

一方、一般式(3)で示されるチオフエン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、比較的低温でスルホン架橋体となるため高分子フィルム、高分子繊維、高分子基板、高分子樹脂成型体の表面に被覆後、加熱処理することによって容易に帯電防止膜を形成させることができる。

#### 【0054】

本発明の架橋された自己ドーブ型導電性高分子は、基板表面上で最も効率よく製造されるが、成形体表面に塗布された後で、ホットプレート加熱もしくはオーブン加熱することによっても製造することができ、センサーや電極等の有用な導電性被覆物品を製造することができる。

#### 【0055】

一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、薄膜であっても非常に高い耐熱性を有する。すなわち、一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の膜厚として好ましくは、1nm~1000nmの範囲であるが、透明性をも兼ね備えた薄膜として利用する場合においては、1nm~100nmがより好ましい。一般に薄膜を高温のもと空气中で加熱処理すると酸素酸化による劣化が非常に進行しやすいが、一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子薄膜では、1nm~100nmの膜厚を有する薄膜であっても本発明の製造方法の加熱処理では顕著な導電性の低下は認められない。

#### 【0056】

一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の表面抵抗値は、組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、 $1 \times 10^3 \Omega/\square \sim 5 \times 10^9 \Omega/\square$ の範囲にあることが好ましく、 $1 \times 10^4 \Omega/\square \sim 5 \times 10^8 \Omega/\square$ の範囲がより好ましく、 $1 \times 10^4 \Omega/\square \sim 5 \times 10^7 \Omega/\square$ の範囲にあることが特に好ましい。一般式(3)および/または一般式(4)で示される構造を有する導電性高分子で被覆された基板を加熱処理した後の表面抵抗値は、当該組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、初期(加熱前)の表面抵抗値に対して1/10倍~1000倍の範囲の表面抵抗値であることが好ましく、1/10倍~100倍の範囲の表面抵抗値であることが特に好ましい。

#### 【0057】

一般式(3)で示されるチオフエン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子は、低温加熱でも容易に形成されることから薄膜中の水の存在が劣化の原因となる有機デバイスに特に有効である。一般式(3)で示されるチオフエン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の膜厚として好ましくは、1nm~1000nmの範囲であるが、透明性をも兼ね備えた薄

膜として利用する場合においては、 $1\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$ がより好ましい。

#### 【0058】

一般式(3)で示されるチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子の表面抵抗値は、組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、 $1 \times 10^3 \Omega/\square \sim 5 \times 10^9 \Omega/\square$ の範囲にあることが好ましく、 $1 \times 10^4 \Omega/\square \sim 5 \times 10^8 \Omega/\square$ の範囲にあることが特に好ましい。一般式(3)で示される構造を有する導電性高分子で被覆された基板を加熱処理した後の表面抵抗値は、当該組成物の種類、膜厚、加熱方法、加熱温度、加熱時間、基板の種類等によって異なるため一概には規定できないが、初期(加熱前)の表面抵抗値に対して $1/10$ 倍 $\sim 1000$ 倍の範囲の表面抵抗値であることが好ましく、 $1/10$ 倍 $\sim 100$ 倍の範囲の表面抵抗値であることが特に好ましい。

#### 【0059】

一般式(1)で示されるイソチアナフテン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子と一般式(3)で示されるチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子とは、通常単独で用いられる。しかしながら、高い導電性が要求される、もしくは、 $200^\circ\text{C}$ 以下の加熱温度でスルホン架橋し耐溶剤性を得るために非架橋の一般式(5)、(6)または(8)の構造を有する自己ドーブ型導電性高分子を混合し加熱することによって一般式(5)または/および(6)または一般式(8)とが相互にスルホン架橋した自己ドーブ型導電性高分子とすることができる。上記2種以上の架橋した自己ドーブ型導電性高分子を製造する際の好ましい加熱温度は、此処の自己ドーブ型導電性高分子の構造、組成比によって一概に規定することはできないが、 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ が好ましく、 $200^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ が特に好ましい。

#### 【0060】

本発明における耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子を用いた電子デバイスとしては、電極間に本発明における耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子を配置した電子デバイスである。電極間には、本発明における耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子以外の材料を含んでもよく、耐熱性の架橋された自己ドーブ型の導電性高分子の薄膜とその他の材料の薄膜との積層構造を有していてもよい。電子デバイスをより詳しく言う则有機発光素子が挙げられる。

#### 【0061】

以下、本発明の好ましい実施態様における有機発光素子について図を参照して具体的に説明する。

図5は本発明の有機発光素子構成の一例を示す断面図であり、透明基板(1)上に設けた陽極(2)と陰極(5)の間に陽極バッファ層(3)、発光層(4)を順次設けたものである。また、本発明の有機発光素子構成は図5の例のみに限定されず、陽極と陰極の間に順次、1)陽極バッファ層/ホール輸送層/発光層、2)陽極バッファ層/発光層/電子輸送層、3)陽極バッファ層/ホール輸送層/発光層/電子輸送層、4)陽極バッファ層/ホール輸送材料、発光材料、電子輸送材料を含む層、5)陽極バッファ層/ホール輸送材料、発光材料を含む層、6)陽極バッファ層/発光材料、電子輸送材料を含む層、を設けた素子構成などを挙げることができる。また、図5に示した発光層は1層であるが、発光層を2層以上有していてもよい。

#### 【0062】

本発明の有機発光素子における陽極バッファ層は、例えば陽極が形成された基板上に、イソチアナフテン骨格を有する、またはチオフェン骨格を有する自己ドーブ型導電性高分子用溶液を塗布し、その後加熱処理することにより形成することができる。塗布方法としては、スピコート法、インクジェット法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などを用いることができる。陽極バッファ層の厚さは $10 \sim 200\text{ nm}$ が好ましく、 $20 \sim 100\text{ nm}$ がより好ましい。

本発明に使用される自己ドーブ型の重合体の分子量は、重量平均分子量で $1,000 \sim 200,000$ の範囲が好ましく、 $5,000 \sim 100,000$ の範囲がより好ましい。

**【0063】**

本発明の有機発光素子における発光層、ホール輸送層、及び電子輸送層に使用する化合物としては、低分子化合物及び高分子化合物のいずれをも使用することができる。本発明の陽極バッファ層が高分子化合物であり、素子作製プロセスを簡素化するという観点から高分子化合物を使用することが好ましい。

本発明の有機発光素子の発光層を形成する発光材料としては、大森裕：応用物理、第70巻、第12号、1419-1425頁（2001年）に記載されている低分子発光材料及び高分子発光材料などを例示することができる。この中でも、特に燐光発光材料は発光効率が高い点で好ましい。また、高分子系発光材料は素子作製プロセスが簡素化されるという点で好ましい。従って、燐光発光性高分子化合物は更に好ましい。

**【0064】**

本発明の有機発光素子の発光層として使用される燐光発光性高分子化合物としては、室温で燐光を発する高分子化合物であればその構造は特に限定はされない。具体的な高分子構造の最初の例としては、ポリ（p-フェニレン）類、ポリ（p-フェニレンビニレン）類、ポリフルオレン類、ポリチオフェン類、ポリアニリン類、ポリピロール類、ポリピリジン類などの共役系高分子構造を骨格とし、これに燐光発光部位（代表的なものとしては、後述の遷移金属錯体または希土類金属錯体の一価基または二価基を例示できる）が結合した高分子構造を挙げることができる。これらの高分子構造において、燐光発光部位は主鎖に組み込まれていても側鎖に組み込まれていてもよい。

**【0065】**

燐光発光性高分子化合物の高分子構造の別の例としては、ポリビニルカルバゾール、ポリシラン類などの非共役系高分子構造を骨格とし、これに燐光発光部位が結合した高分子構造を挙げることができる。これらの高分子構造において、燐光発光部位は主鎖に組み込まれていても側鎖に組み込まれていてもよい。

燐光発光性高分子化合物の高分子構造の更に別の例としては、燐光発光部位を有するデンドリマーを挙げることができる。この場合、燐光発光部位はデンドリマーの中心核、分岐部分、末端部分のいずれの部分に組み込まれていてもよい。

**【0066】**

また、上記の高分子構造においては、共役系または非共役系の骨格に結合した燐光発光部位から燐光が発せられるものであるが、共役系または非共役系の骨格自体から燐光が発せられるものであってもよい。本発明の有機発光素子に用いられる燐光発光性高分子化合物としては、材料設計に自由度がある点、燐光発光を得ることが比較的容易な点、合成が容易な点、溶媒への溶解性が高く塗布溶液の調製が容易な点などから、非共役系高分子構造を骨格とし、これに燐光発光部位が結合した高分子（以下、非共役系燐光発光性高分子と呼ぶ。）が好ましい。

**【0067】**

上記の非共役系燐光発光性高分子は、燐光発光性部位とキャリア輸送性部位から構成されるが、代表的な高分子構造としては図6に示すように、燐光発光性部位とキャリア輸送性部位の結合状態によって、（1）燐光発光性部位とキャリア輸送性部位とが共に高分子の主鎖内にある場合、（2）燐光発光性部位は高分子の側鎖にありキャリア輸送性部位は高分子の主鎖内にある場合、（3）燐光発光性部位は高分子の主鎖内にあり、キャリア輸送性部位は高分子の側鎖にある場合、（4）燐光発光性部位とキャリア輸送性部位が共に高分子の側鎖にある場合を例示することができる。また、上記の高分子構造は架橋構造を有していてもよい。

**【0068】**

上記の非共役系燐光発光性高分子は、燐光発光性部位として2種類以上のものを有していてもよく（それぞれ主鎖内にあっても側鎖にあってもよい）、また、キャリア輸送性部位として2種類以上のものを有していてもよい（それぞれ主鎖内にあっても側鎖にあってもよい）。

上記の非共役系燐光発光性高分子の分子量は、重量平均分子量で1000~100000が好まし

く、5000~50000がより好ましい。

#### 【0069】

上記の燐光発光性部位としては、室温で燐光を発光する化合物の一価基または二価基以上の多価基を用いることができるが、遷移金属錯体または希土類金属錯体の一価基または二価基が好ましい。上記の遷移金属錯体に使用される遷移金属は、周期律表の第一遷移元素系列、すなわち原子番号21のScから30のZnまで、第二遷移元素系列、すなわち原子番号39のYから48のCdまで、第三遷移元素系列、すなわち原子番号72のHfから80のHgまでを含む。また、上記の希土類金属錯体に使用される希土類金属は、周期律表のランタノイド系列すなわち原子番号57のLaから71のLuまでを含む。

#### 【0070】

また、上記の遷移金属錯体及び希土類金属錯体に使用できる配位子としては、G. Wilkinson (Ed.), *Comprehensive Coordination Chemistry* (Plenum Press, 1987)、山本明夫「有機金属化学—基礎と応用—」(裳華房、1982)に記載の配位子などを例示することができる。中でも、ハロゲン配位子、含窒素ヘテロ環配位子(フェニルピリジン系配位子、ベンゾキノリン系配位子、キノリノール系配位子、ビピリジル系配位子、ターピリジン系配位子、フェナントロリン系配位子等)、ジケトン配位子(アセチルアセトン配位子、ジピバロイルメタン配位子等)、カルボン酸配位子(酢酸配位子等)、リン配位子(トリフェニルホスフィン系配位子等、重リン酸エステル系配位子等)、一酸化炭素配位子、イソニトリル配位子、及びシアノ配位子が好ましい。また、1つの金属錯体に複数の配位子を含んでいてもよい。また、上記の金属錯体として二核錯体あるいは多核錯体を使用することもできる。

#### 【0071】

上記のキャリア輸送性部位としては、ホール輸送性化合物、電子輸送性化合物またはホール及び電子の両方を輸送するバイポーラー性化合物の一価基または二価基以上の多価基を用いることができる。ホール輸送性のキャリア輸送部位としては、カルバゾール、トリフェニルアミン、TPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)の一価基または二価基などを例示することができる。また、電子輸送性のキャリア輸送性部位としては、Alq<sub>3</sub>(トリスアルミニウムキノリノール)などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体の一価基または二価基などを例示することができる。また、バイポーラー性のキャリア輸送部位としては、CBP(4, 4'-N, N'-ジカルバゾール-ビフェニル)の一価基または二価基などを例示することができる。

#### 【0072】

本発明の有機発光素子においては、上記の燐光発光性高分子化合物のみで発光層を形成することができる。また、燐光発光性高分子化合物のキャリア輸送性を補うために他のキャリア輸送性化合物を混合して組成物とし、これで発光層を形成することもできる。すなわち、燐光発光性高分子化合物がホール輸送性の場合には電子輸送性化合物を混合することができ、また燐光発光性高分子化合物が電子輸送性の場合にはホール輸送性化合物を混合することができる。ここで、燐光発光性高分子化合物に混合するキャリア輸送性化合物は低分子化合物及び高分子化合物のいずれでもよい。

#### 【0073】

上記の燐光発光性高分子化合物に混合することができる低分子のホール輸送性化合物としては、TPD(N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)、 $\alpha$ -NPD(4, 4'-ビス[N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル)、m-MTDATA(4, 4', 4''-トリス(3-メチルフェニルフェニルアミノ)トリフェニルアミン)などのトリフェニルアミン誘導体を始めとする既知のホール輸送材料を例示することができる。

また、上記の燐光発光性高分子化合物に混合することができる高分子のホール輸送性化

合物としては、ポリビニルカルバゾール、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平 8-157575 号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物などを例示することができる。

#### 【0074】

一方、上記の燐光発光性高分子化合物に混合することができる低分子の電子輸送性化合物としては、 $Alq_3$  (トリスアルミニウムキノリノール) などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体などを例示することができる。

また、上記の燐光発光性高分子化合物に混合することができる高分子の電子輸送性化合物としては、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平 10-1665 号公報に開示されているポリ PBD などを例示することができる。

#### 【0075】

また、上記の燐光発光性高分子化合物を成膜して得られる膜の物性等を改良する目的で、燐光発光性高分子化合物の発光特性に直接的には関与しない高分子化合物を混合して組成物とし、これを発光材料として用いることもできる。一例を挙げると、得られる膜に柔軟性を付与するために、PMMA (ポリメチルメタクリレート) やポリカーボネートを混合することができる。

発光層の厚さは  $1\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  が好ましく、 $5\text{ nm} \sim 300\text{ nm}$  がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ nm}$  がより一層好ましい。

#### 【0076】

本発明の有機発光素子において、ホール輸送層を形成するホール輸送材料としては、TPD (N, N'-ジメチル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン)、 $\alpha$ -NPD (4, 4'-ビス [N-(1-ナフチル)-N-フェニルアミノ] ビフェニル)、m-MTDATA (4, 4', 4'-トリス (3-メチルフェニルフェニルアミノ) トリフェニルアミン) などのトリフェニルアミン誘導体、ポリビニルカルバゾールなどの既知の低分子系ホール輸送材料を例示することができる。

また、高分子系ホール輸送材料も使用することができ、トリフェニルアミン系の低分子化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平 8-157575 号公報に開示されているトリフェニルアミン骨格の高分子化合物、更にポリパラフェニレンビニレン、ポリジアルキルフルオレンなどの高分子材料を例示することができる。

これらのホール輸送材料は単独で用いることもできるが、異なるホール輸送材料と混合または積層して用いてもよい。

ホール輸送層の厚さは  $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$  が好ましく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$  がより一層好ましい。

#### 【0077】

本発明の有機発光素子において、電子輸送層を形成する電子輸送材料としては、 $Alq_3$  (トリスアルミニウムキノリノール) などのキノリノール誘導体金属錯体、オキサジアゾール誘導体、トリアゾール誘導体、イミダゾール誘導体、トリアジン誘導体などの既知の低分子系電子輸送材料を例示することができる。

また、高分子系電子輸送材料も使用することができ、上記の低分子の電子輸送性化合物に重合性官能基を導入して高分子化したもの、例えば特開平 10-1665 号公報に開示されているポリ PBD などを例示することができる。

これらの電子輸送材料は単独で用いることもできるが、異なる電子輸送材料と混合または積層して用いてもよい。

電子輸送層の厚さとしては  $1\text{ nm} \sim 5\text{ }\mu\text{ m}$  が好ましく、 $5\text{ nm} \sim 1\text{ }\mu\text{ m}$  がより好ましく、 $10\text{ nm} \sim 500\text{ nm}$  がより一層好ましい。

#### 【0078】

上記の発光層に用いられる燐光発光性高分子化合物、ホール輸送層に用いられるホール輸送材料及び電子輸送層に用いられる電子輸送材料は、それぞれ単独で各層を形成するほ

かに、高分子材料をバインダとして各層を形成することもできる。これに使用される高分子材料としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイドなどを例示することができる。

上記の発光層、ホール輸送層及び電子輸送層法は、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、インクジェット法、スピンドコーティング法、ディップコーティング法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などにより形成することが可能であるが、低分子化合物の場合は主として抵抗加熱蒸着法及び電子ビーム蒸着法が用いられ、高分子化合物の場合は主にインクジェット法、スピンドコート法が用いられる。

#### 【0079】

また、ホールが発光層を通過することを抑え、発光層内で電子と効率よく再結合させる目的で、発光層の陰極側に隣接してホール・ブロック層が設けられてもよい。これには発光材料よりHOMO準位の深い化合物を用いることができ、トリアゾール誘導体、オキサジアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、アルミニウム錯体などを例示することができる。

更に、励起子（エキシトン）が陰極金属で失活することを防ぐ目的で、発光層の陰極側に隣接してエキシトン・ブロック層が設けられてもよい。これには発光材料より励起三重項エネルギーの大きな化合物を用いることができ、トリアゾール誘導体、フェナントロリン誘導体、アルミニウム錯体などを例示することができる。

#### 【0080】

本発明の有機発光素子に使用できる陽極材料としては、ITO（酸化インジウムスズ）、酸化錫、酸化亜鉛、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどの導電性高分子などの既知の透明導電材料を例示することができる。この透明導電材料による電極の表面抵抗は $1 \sim 50 \Omega/\square$ （オーム/スクエアー）であることが好ましい。

これらの陽極材料の成膜方法としては、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、化学反応法、コーティング法などを用いることができる。陽極の厚さは $50 \sim 300 \text{ nm}$ が好ましい。

#### 【0081】

本発明の有機発光素子の陰極材料としては、仕事関数が低く且つ化学的に安定なものが使用され、Al、MgAg合金、AlLiやAlCaなどのAlとアルカリ金属の合金などの既知の陰極材料を例示することができるが、化学的安定性を考慮すると仕事関数は $2.9 \text{ eV}$ 以上であることが好ましい。

これらの陰極材料の成膜方法としては、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などを用いることができる。

陰極の厚さは $10 \text{ nm} \sim 1 \mu\text{m}$ が好ましく、 $50 \sim 500 \text{ nm}$ がより好ましい。

#### 【0082】

また、陰極から有機層への電子注入障壁を下げて電子の注入効率を上げる目的で、陰極バッファ層として、陰極より低仕事関数の金属層を陰極と陰極に隣接する有機層の間に挿入してもよい。このような目的に使用できる低仕事関数の金属としては、アルカリ金属ではNa、K、Rb、Csを、アルカリ土類金属ではSr、Baを、希土類金属ではPr、Sm、Eu、Yb等を挙げることができる。また、陰極より低仕事関数であれば、合金または金属化合物も使用することができる。

これらの陰極バッファ層の成膜方法としては、蒸着法やスパッタ法などを用いることができる。

陰極バッファ層の厚さは $0.05 \sim 50 \text{ nm}$ が好ましく、 $0.1 \sim 20 \text{ nm}$ がより好ましく、 $0.5 \sim 10 \text{ nm}$ がより一層好ましい。

#### 【0083】

更に、陰極バッファ層は、上記の低仕事関数の物質と電子輸送材料の混合物として形成することもできる。なお、ここで用いられる電子輸送材料は前述の電子輸送層に用いられる有機化合物を用いることができる。この場合の成膜方法としては共蒸着法を用いることができる。



また、溶液による塗布成膜が可能な場合は、スピンコーティング法、ディップコーティング法、インクジェット法、印刷法、スプレー法、ディスペンサー法などの成膜方法を用いることができる。この場合の陰極バッファ層の厚さは0.1~100 nmが好ましく、0.5~50 nmがより好ましく、1~20 nmがより一層好ましい。

#### 【0084】

本発明に係る有機発光素子の基板としては、発光材料の発光波長に対して透明な絶縁性基板が使用でき、ガラスのほか、PET（ポリエチレンテレフタレート）やポリカーボネートを始めとする透明プラスチックなどの既知の材料が使用できる。

本発明の好ましい実施態様における有機発光素子を使用し、公知の製造方法を採用することにより、各種有機ELディスプレイ、携帯電話、PDAをはじめとする携帯端末用途への応用が可能である。

#### 【実施例】

#### 【0085】

以下、本発明を実施例及び比較例により説明するが、以下の実施例は本発明の範囲を何ら制限するものではない。なお、下記の例において使用した自己ドーブ型導電性高分子化合物、導電性組成物、各物性値の測定方法は以下の通りである。

#### 【0086】

1) 自己ドーブ型導電性高分子化合物の合成:

一般式(5)における $R^1 \sim R^3$ およびMが水素原子であり、Bが存在せずスルホン酸基が直接結合している自己ドーブ型導電性高分子化合物、ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル)は、特開平7-48436号公報で開示されている方法を参考にして合成した。

一般式(8)におけるBがプロペニレンである自己ドーブ型導電性高分子化合物、ポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフエン-2, 5-ジイル)は、特開平2-18933号公報に記載の方法を参考にして合成した。

#### 【0087】

2) 導電性組成物の調製

導電性組成物1:

ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-ジイル) 0.74 gに超純水100 gを加え調製して得た。

導電性組成物2:

ポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフエン-2, 5-ジイル) 0.9 gに超純水99.1 gを加え混合溶解して調製した。

導電性組成物3:

ポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフエン-2, 5-ジイル)の3.0 gに超純水97.0 gを加え、混合溶解して導電性組成物3を得た。

導電性組成物4:

ポリ(5-スルホイソチアナフテン-1, 3-イル)の3質量%の水溶液100 mLに1 Nのアンモニア水を10.5 g加えてpHを4.4に調整した。

導電性組成物5:

ポリ(3-(3'-スルホプロピル)チオフエン-2, 5-ジイル)の3質量%の水溶液100 mLに1 Nのアンモニア水を9.3 g加えてpHを4.0に調製した。

#### 【0088】

3) pH測定:

自己ドーブ型の導電性高分子水溶液のpHは、ガラス電極式水素イオン濃度計pH METER F-13 (株)堀場製作所製)にて測定した。

#### 【0089】

4) 導電性組成物膜の調製:

導電性組成物膜は、スピナー 1H-III (協栄セミコンダクター(株)製)を用いて、シリコンウエハー、石英基板、の表面に1500 rpmで回転塗布して作製した。

## 【0090】

5) 塗膜の表面抵抗値の測定:

導電性組成物膜の表面抵抗値は、表面抵抗測定器メガレスタMODEL HT-301 (シシド静電気(株)製)にて測定した値であり、本機器の測定上限値は、 $1 \times 10^{11} \Omega / \square$ である。

## 【0091】

6) 加熱処理の方法:

導電性組成物を塗布した基板は、空気雰囲気下、リフロー炉(SIKAMA INTERNATIONAL(株)製)のホットプレートの表面温度を表面温度計にて実測して調整した後、加熱処理した。

## 【0092】

7) X線光電子分光法(XPS):

XPSは、KRATOS社製のAXIS-Ultraを使用して測定した。

各種硫黄原子のピーク位置を特定するために、チオフェン環由来の硫黄原子の標準サンプルには、チオフェン3量体を使用し、スルホン酸由来の硫黄原子の標準サンプルにはp-トルエンスルホン酸ナトリウムを使用し、スルホン結合由来の硫黄原子の標準サンプルにはフェニルスルホンを使用した。

## 【0093】

8) 耐水性および耐溶剤性の評価:

耐水性および耐溶剤性の評価は以下の通り実施した。

加熱後の基板の表面に超純水、アセトン、N-メチルピロリジノン、ポリエチレングリコールモノメチルエーテルを個々の基板毎に3mLを滴下して60秒間放置した後溶出物があるか判断した。更に、前記基板の表面に乗った溶剤をスピナーにて1500rpmで振り切った後で再度表面抵抗値を測定し、下記の基準で評価した。

○: 導電性組成物膜は水、もしくは有機溶剤に溶解せず表面抵抗値に変動はない。

△: 導電性組成物膜が水、もしくは有機溶剤にほとんど溶解するが $1 \times 10^9 \Omega / \square$ 以上の僅かな導電性は残る。

×: 導電性組成物膜が水、もしくは有機溶剤に溶解して消失しメガレスタの測定上限を示し導電性がなくなる。

## 【0094】

9) 鉛筆硬度:

各硬度(4H~6B)の鉛筆の先端を尖らせて垂直に1kgの加重で導電性組成物膜に押し当て、荷重を加えたまま鉛筆を引っ張って導電性組成物膜に傷がつくかを試験して硬度を判定した。

## 【0095】

以下、有機発光素子作成について説明する。

燐光発光性モノマー: [6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオナート]ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III)(以下、IrPAと略す)は、特開2003-113246号公報に開示された方法に従って合成を行い、IrPAを得た。

## 【0096】

燐光発光性共重合体: poly(N-ビニルカルバゾール-co-[6-(4-ビニルフェニル)-2,4-ヘキサジジオナート]ビス(2-フェニルピリジン)イリジウム(III))(以下、poly(VCz-co-IrPA)と略す)の合成

発光機能を有する単位としてIrPA、ホール輸送機能を有する単位としてN-ビニルカルバゾールを含有する発光材料として上記共重合体を合成した。

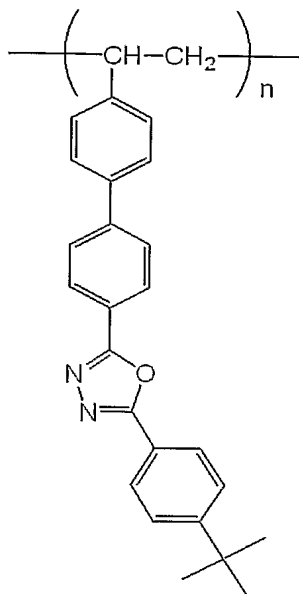
N-ビニルカルバゾール1.55g(8.0mmol)、Ir(ppy)<sub>2</sub>[1-(StMe)-acac]29mg(0.04mmol)、AIBN13mg(0.08mmol)を脱水トルエン40mLに溶解させ、さらに1時間アルゴンを吹き込んだ。この溶液を80℃まで昇温し、重合反応を開始させ、そのまま8時間攪拌した。冷却後、反応液をメタノール250mL中に滴下して重合物を沈殿させ、ろ過により回収した。さらに、回収した重合物を

クロロホルム 25 mL に溶解させ、この溶液をメタノール 250 mL 中に滴下して再沈殿させることにより精製した後、60℃で12時間真空乾燥させることにより目的物である poly(VCz-co-IrPA) 1.14 g を得た (回収率 72%)。

【0097】

下記構造式 (10)

【化18】



(10)

で示される電子輸送性高分子化合物: polyPBDは、特開平10-1665号公報に開示された方法に従って合成を行い、polyTPDを得た。

【0098】

実施例1~9:

前記、導電性組成物1を石英ガラス(60mm×60mm×厚さ1mm)に3mLを滴下し1500rpmで回転塗布することにより膜厚22nmの導電性組成物膜を作成した。

本導電性組成物膜の表面抵抗値は、 $4.0 \times 10^5 \Omega/\square$ であり、鉛筆硬度は6B以下であった。

さらに、本導電性組成物膜をXPSにより測定して得られたS2pの結合エネルギーのスペクトルを図1中の点線で示した。

実施例1~9は、表1に記載した温度に加熱したホットプレート上に上記石英ガラスを乗せて表1に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表1に記載した。

【表 1】

表 1

	加熱温度 /℃	加熱時間 /秒	加熱後の表面抵抗値 $\Omega/\square$	耐水性	耐溶剤性
実施例 1	250	60	$6.5 \times 10^5$	○	○
実施例 2	250	120	$2.1 \times 10^6$	○	○
実施例 3	250	900	$2.8 \times 10^6$	○	○
実施例 4	300	120	$2.6 \times 10^7$	○	○
実施例 5	300	300	$6.7 \times 10^7$	○	○
実施例 6	300	900	$2.3 \times 10^{10}$	○	○
実施例 7	310	60	$2.0 \times 10^6$	○	○
実施例 8	330	60	$4.0 \times 10^6$	○	○
実施例 9	350	60	$1.5 \times 10^7$	○	○

さらに、実施例 2 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜を XPS により測定した S 2p の結合エネルギーのスペクトルを図 1 に一点鎖線で示した。

実施例 4 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜を XPS により測定して得られた S 2p の結合エネルギーのスペクトルを図 1 中の実線で示した。

実施例 1 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜の鉛筆硬度は「HB」であった。

実施例 3 ～ 9 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜の鉛筆硬度は各々 4 H 以上であった。

#### 【0099】

実施例 10：

前記、導電性組成物 2 を石英ガラス（60 mm×60 mm×厚さ 1 mm）に 3 mL を滴下し 1500 rpm で回転塗布することにより膜厚 5 nm の導電性組成物膜を作成した。

本導電性組成物膜の表面抵抗値は、 $1.7 \times 10^7 \Omega/\square$  であり、鉛筆硬度は 6 B 以下であった。

さらに、本導電性組成物膜を XPS により測定して得られた S 2p の結合エネルギーのスペクトルを図 2 中の点線で示した。図 2 中、実線は本実施例 10 で得られた加熱処理後（160℃60 秒）の本導電性組成物膜についてのものである。

本導電性組成物膜を表 2 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 2 に記載した。

#### 【0100】

実施例 11～12：

前記、導電性組成物 3 を使用する以外は実施例 10 と同様にして表 2 に記載した温度に加熱したホットプレート上に上記石英ガラスを乗せて表 2 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 2 に記載した。なお、本導電性組成物膜の膜厚は、62 nm であり、その表面抵抗値は、 $1.2 \times 10^6 \Omega/\square$  であり、鉛筆硬度は 4 B であった。

【表 2】

表 2

	加熱温度 /℃	加熱時間 /秒	加熱後の表面抵抗値 $\Omega/\square$	耐水性	耐溶剤性
実施例 10	160	60	$3.2 \times 10^8$	○	○
実施例 11	150	120	$3.0 \times 10^5$	○	○
実施例 12	200	120	$1.5 \times 10^6$	○	○

参考として、2, 2', 5', 2''-ターチオフエン (Lancaster 製)、p-トルエンスルホン酸ナトリウム (関東化学 (株) 製) およびフェニルスルホン (東京化成工業 (株)) を XPS により測定した S 2p の結合エネルギーのスペクトルを、各々図 3 に一点鎖線、点線および実線で示した。

#### 【0101】

##### 実施例 13:

自己ドーピング型ポリイソチアナフテンを陽極バッファ層とする有機発光素子 (蛍光発光) の作製と発光特性

25 mm 角のガラス基板の一方の面に、陽極となる幅 4 mm の 2 本の ITO 電極がストライプ状に形成された ITO (酸化インジウム錫) 付き基板 (ニッポ電機製) を用いて有機発光素子を作製した。導電性組成物 4 を ITO 付き基板上にスピンコーター (3000 rpm、30 秒) で塗布し、250℃で120秒加熱処理を行い、スルホン結合により架橋した構造を含む陽極バッファ層 (以下 SD-PITN-SO<sub>2</sub> と略す) を形成した。得られた陽極バッファ層の膜厚は約 30 nm であった。次に、発光層を形成するための塗布溶液を調製した。すなわち、ポリ (2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキシルオキシ)-1, 4-フェニレンビニレン) (以下、MEH-PPV と略す。) (American Dye Source Inc. 製, ADS100RE) 45 mg をテトラヒドロフラン (和光純薬工業製、特級) 2955 mg に溶解し、得られた溶液を孔径 0.2 μm のフィルターでろ過して塗布溶液とした。次に、陽極バッファ層上に、調製した塗布溶液をスピンコート法により、回転数 3000 rpm、塗布時間 30 秒の条件で塗布し、140℃で30分間乾燥を行い、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約 100 nm であった。次に発光層を形成した基板を蒸着装置内に載置し、カルシウムを蒸着速度 0.1 nm/s で 25 nm の厚さに蒸着し、続いて、陰極としてアルミニウムを蒸着速度 1 nm/s で 250 nm の厚さに蒸着した。なお、セシウムとアルミニウムの層は、陽極の延在方向に対して直交する 2 本の幅 3 mm のストライプ状に形成した。最後に、アルゴン雰囲気中において、陽極と陰極とにリード線を取り付けて、1 枚の基板当たり縦 4 mm × 横 3 mm の有機発光素子を 4 個作製した。(株) アドバンテス社製プログラマブル直流電圧/電流源 TR6143 を用いて上記有機 EL 素子に電圧を印加して発光させ、その発光輝度を (株) トプコン社製輝度計 BM-8 を用いて測定した。その結果、最大輝度、最大外部量子効率、初期輝度 100 cd/m<sup>2</sup> からの輝度半減寿命は表 2 のようになった (1 枚の基板中の 4 個の素子の平均値)。

#### 【0102】

##### 実施例 14:

自己ドーピング型ポリイソチアナフテンを陽極バッファ層とする有機発光素子 (燐光発光) の作製と発光特性

発光層の形成を以下のようにする以外は実施例 2 と同様にして有機発光素子を作製し、発光特性の評価を行った。前記の poly (VCz-co-IRPA) 63.0 mg、poly PBD 27.0 mg をトルエン (和光純薬工業製、特級) 2910 mg に溶解し、得られた溶液を孔径 0.2 μm のフィルターでろ過して塗布溶液とした。この塗布溶液を陽極バッファ層上にスピンコーター (3000 rpm、30 秒) で塗布し、140℃で30分乾燥を行い、発光層を形成した。得られた発光層の膜厚は約 80 nm であった。その結果、最大輝度、最大外部量子効率、初期輝度 100 cd/m<sup>2</sup> からの輝度半減寿命は表 2 のようになった (1 枚の基板中の 4 個の素子の平均値)。

#### 【0103】

##### 実施例 15:

スルホン結合により架橋した構造を含む自己ドーピング型ポリチオフエンを陽極バッファ層とする有機発光素子 (蛍光発光) の作製と発光特性

導電性組成物 5 を ITO 付き基板上にスピンコーター (3000 rpm、30 秒) で塗布し、200℃で120秒加熱処理を行ってスルホン結合により架橋した構造を含む陽極バッファ層 (以下 SD-PT-SO<sub>2</sub> と略す) を形成する以外は実施例 1 と同様にして有機発光素子を作成し、発光特性の評価を行った。

## 【0104】

## 実施例 16:

スルホン結合により架橋した構造を含む自己ドープ型ポリチオフェンを陽極バッファ層とする有機発光素子（燐光発光）の作製と発光特性

導電性組成物 5 を ITO 付き基板上にスピンコーター（3000 rpm、30 秒）で塗布し、200℃で120秒加熱処理を行ってスルホン結合により架橋した構造を含む陽極バッファ層を形成する以外は実施例 2 と同様にして有機発光素子を作成し、発光特性の評価を行った。

## 【表 3】

表 3

実施例	陽極 バッファ層	発光層	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最高外部 量子効率(%)	輝度半減寿命 (hr@100cd/m <sup>2</sup> )
実施例13	SD-PITN-SO <sub>2</sub>	MEH-PPV	7,500	2.3	6,500
実施例14	SD-PITN-SO <sub>2</sub>	poly(VCz-co-IrPA) +polyPBD	16,100	5.5	78
実施例15	SD-PT-SO <sub>2</sub>	MEH-PPV	7,100	1.7	6,600
実施例16	SD-PT-SO <sub>2</sub>	poly(VCz-co-IrPA) +polyPBD	15,300	4.1	35

## 【0105】

## 比較例 1～2:

実施例 1 と同様にして導電性薄膜を作成した。表 4 に記載した温度に加熱したホットプレート上に上記石英ガラスを乗せて表 4 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 4 に記載した。使用した導電性高分子は表 4 中では S D - P I T N の略号で示した。

## 【0106】

## 比較例 3～4:

実施例 10 と同様にして導電性薄膜を作成した。表 4 に記載した温度に加熱したホットプレート上に石英ガラスを乗せて表 4 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 4 に記載した。

## 【0107】

## 比較例 5～6:

特開平 7-196791 号公報に記載の方法を参考にして合成したポリ（2-メトキシ-5-スルホ-1,4-イミノフェニレン）（表 2 中では S D - P A n と略した。）の 0.7 g に超純水 100 g を加え調製して導電性組成物を得た。

この水溶性の導電性高分子溶液を石英ガラス（60 mm×60 mm×厚さ 1 mm）に 3 mL を滴下し 1500 rpm で回転塗布することにより膜厚 50 nm の導電性薄膜を作成した。本導電性薄膜の表面抵抗値は、 $6.2 \times 10^6 \Omega/\square$  であった。なお、本導電性組成物膜を XPS により測定して得られた S 2p の結合エネルギーのスペクトルを図 4 中の点線で示した。

表 4 に記載した温度に加熱したホットプレート上に石英ガラスを乗せて表 4 に記載した時間加熱した後で測定した表面抵抗値を表 4 に記載した。

また、比較例 5 で得られた加熱処理後の導電性組成物膜を XPS により測定した S 2p の結合エネルギーのスペクトルを図 4 に実線で示した。スルホン結合に基づく新たなピークの生成は認められない。

【表 4】

表 4

	加熱温度 /℃	加熱時間 /秒	加熱後の表面抵抗値 Ω/□	使用した 導電性高分子	耐水性
比較例 1	200	60	$4.9 \times 10^5$	SD-PITN	×
比較例 2	200	900	$1.2 \times 10^6$	SD-PITN	△
比較例 3	250	60	$7.6 \times 10^{10}$	SD-PT	○
比較例 4	300	60	$1.0 \times 10^{11}$	SD-PT	○
比較例 5	250	60	$8.4 \times 10^8$	SD-PA n	○
比較例 6	300	60	$1.0 \times 10^{11}$	SD-PA n	○

## 【0108】

比較例 7：

自己ドーブ型イソチアナフテンを陽極バッファ層とする有機発光素子（蛍光発光）の作製と発光特性

導電性組成物 4 を I T O 付き基板上にスピンコーター（3000 r p m、30 秒）で塗布し、140℃で30分加熱処理を行って形成した陽極バッファ層（以下 S D - P I T N と略す）を使用する以外は実施例 13 と同様にして有機発光素子を作成し、発光特性の評価を行った。

## 【0109】

実施例 8：

自己ドーブ型ポリチオフェンを陽極バッファ層とする有機発光素子（燐光発光）の作製と発光特性

導電性組成物 5 を I T O 付き基板上にスピンコーター（3000 r p m、30 秒）で塗布し、100℃で120秒加熱処理を行って形成した陽極バッファ層（以下 S D - P T と略す）を使用する以外は実施例 15 と同様にして有機発光素子を作成し、発光特性の評価を行った。

【表 5】

表 5

比較例	陽極 バッファ層	発光層	最高輝度 (cd/m <sup>2</sup> )	最高外部量子 効率(%)	輝度半減寿命 (hr@100cd/m <sup>2</sup> )
比較例 7	SD-PITN	MEH-PPV	7,200	2.1	3,900
比較例 8	SD-PT	MEH-PPV	6,400	2.0	3,500

## 【図面の簡単な説明】

## 【0110】

【図 1】導電性組成物 1 の塗膜を X P S により測定して得られた S 2 p の結合エネルギーのスペクトルであり、点線は加熱処理前（未加熱）の導電性組成物膜、一点鎖線は実施例 2 で得られた加熱処理後（250℃120 秒）の本導電性組成物膜、実線は実施例 4 で得られた加熱処理後（300℃120 秒）の本導電性組成物膜についてのものである。

【図 2】導電性組成物 2 の塗膜を X P S により測定して得られた S 2 p の結合エネルギーのスペクトルであり、点線は加熱処理前（未加熱）の導電性組成物膜、実線は実施例 10 で得られた加熱処理後（160℃60 秒）の本導電性組成物膜についてのもの

のである。

【図 3】XPS により測定して得られた S 2 p の結合エネルギーのスペクトルであり、実線はフェニルスルホン、一点鎖線は 2, 2', 5', 2'' - ターチオフェン、点線は p - トルエンスルホン酸ナトリウムについてのものである。

【図 4】比較例 5 で得られた導電性組成物の塗膜を XPS により測定して得られた S 2 p の結合エネルギーのスペクトルであり、点線は加熱処理前（未加熱）の導電性組成物膜、実線は加熱処理後（250℃60秒）の導電性組成物膜についてのものである。

【図 5】本発明の有機発光素子例の断面図である。

【図 6】本発明の有機発光素子に用いられる非共役系燐光発光性高分子の高分子構造の例である。

【符号の説明】

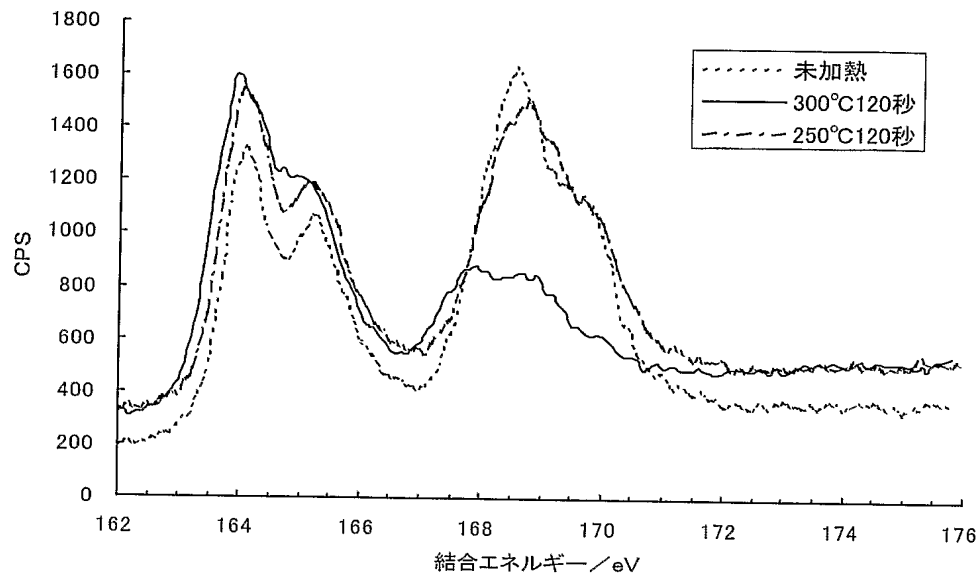
【0 1 1 1】

- 1 透明基板
- 2 陽極
- 3 陽極バッファ層
- 4 発光層
- 5 陰極

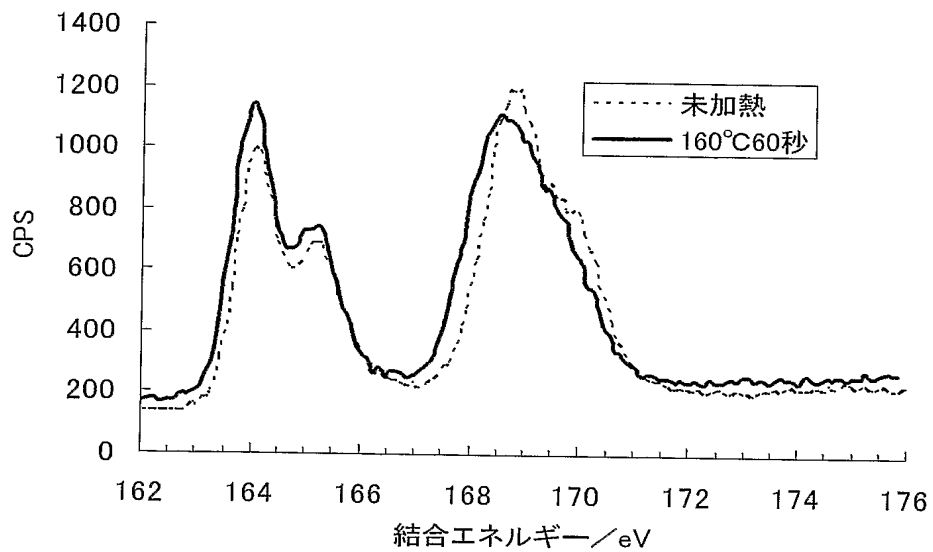


【書類名】 図面

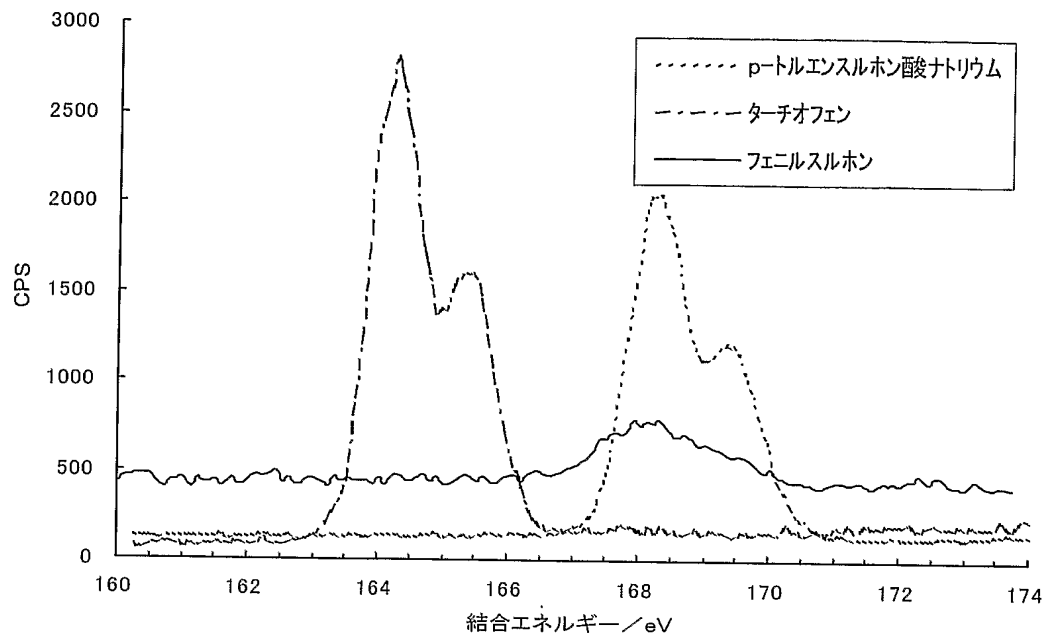
【図 1】



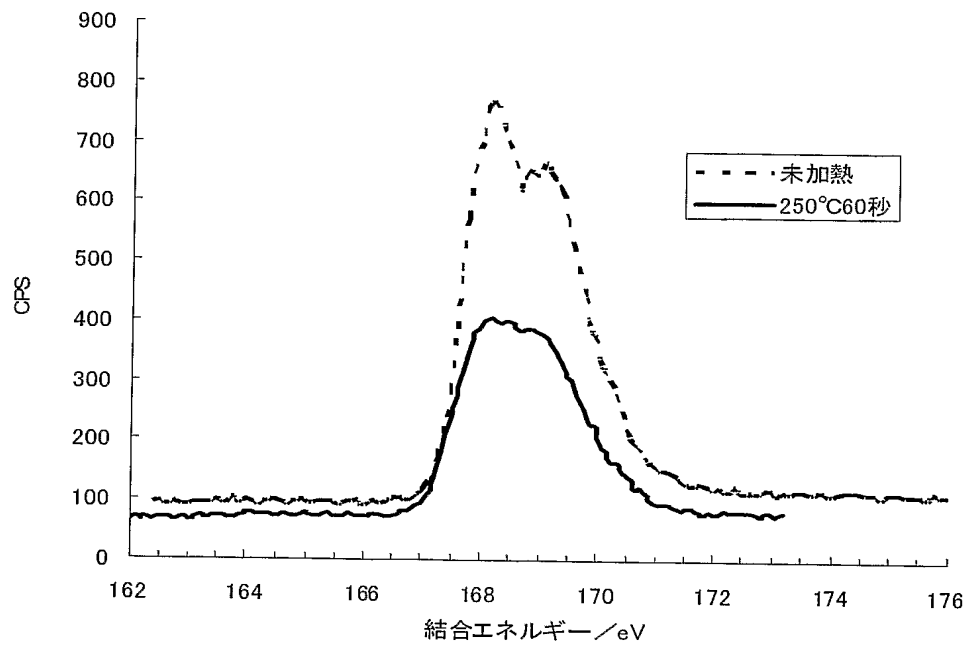
【図 2】



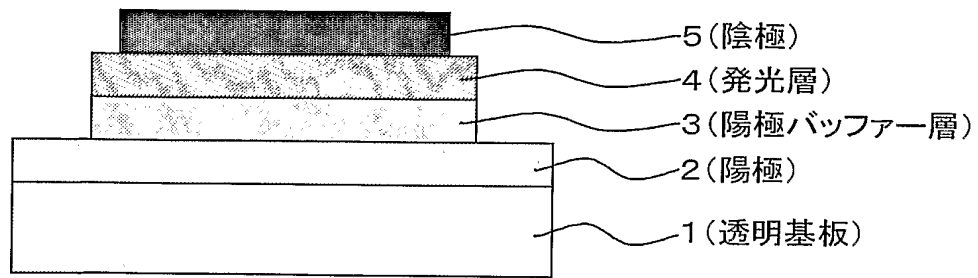
【図 3】



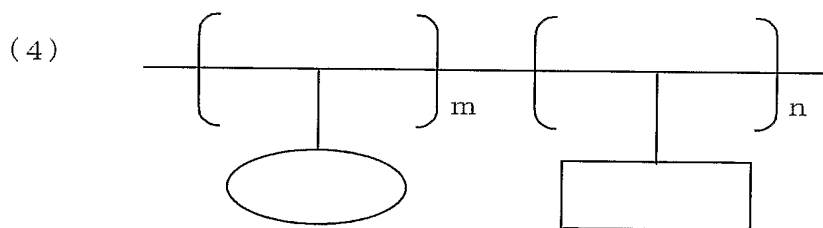
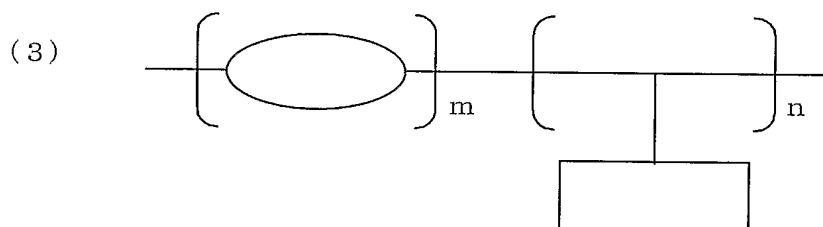
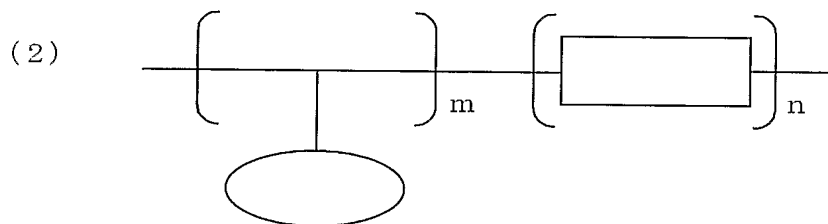
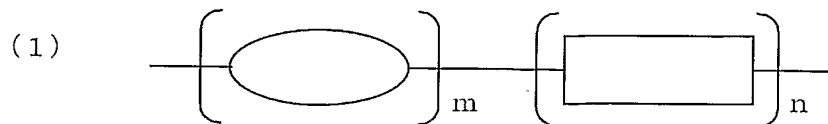
【図 4】



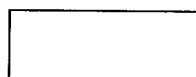
【図 5】



【図 6】



: 燐光発光性部位



: キャリア輸送性部位

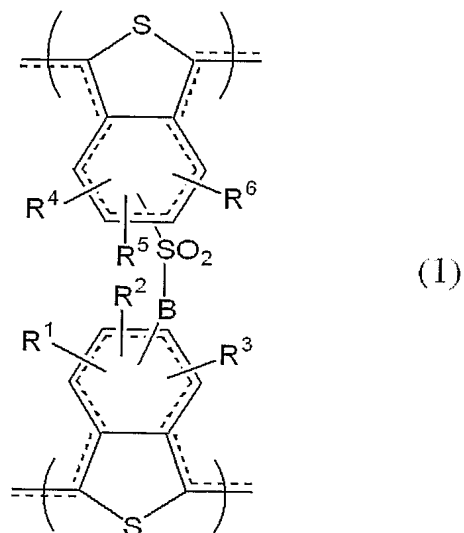
## 【書類名】要約書

## 【要約】

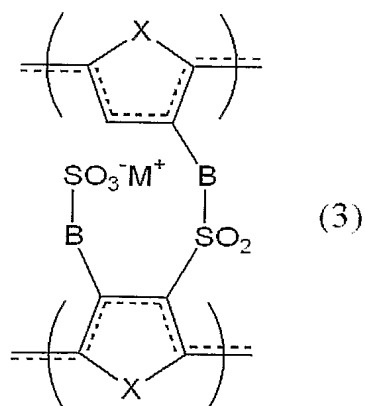
【課題】 高分子鎖間が架橋された好ましくはイソチアナフテン骨格もしくはチオフェン骨格を含む、耐水性、耐溶剤性を付与された自己ドーブ型導電性高分子、その製造方法、その導電性高分子を含む導電性組成物及び電子デバイスを提供する。

【解決手段】 イソチアナフテン骨格もしくはチオフェン骨格を含む自己ドーブ型導電性高分子であって、高分子鎖間が、好ましくはスルホン結合を介した下記一般式(1)もしくは一般式(3)で示される構造で架橋している自己ドーブ型導電性高分子、その製造方法、その自己ドーブ型の導電性高分子を含む組成物を基板上に塗布し、加熱して得られた導電性組成物、及びその被覆物品、その自己ドーブ型導電性高分子を含む電子デバイス。

## 【化1】



## 【化2】



(式中の記号は明細書に記載の通り)

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 2 5 7 4 3 5
受付番号	5 0 4 0 1 5 0 0 6 6 1
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 9 月 9 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000002004
【住所又は居所】	東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号
【氏名又は名称】	昭和電工株式会社

## 【代理人】 申請人

【識別番号】	100081086
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町二丁目 1 4 番 6 号 セ ルバ人形町 6 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	大家 邦久

## 【代理人】

【識別番号】	100117732
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町二丁目 1 4 番 6 号 セ ルバ人形町 6 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	小澤 信彦

## 【代理人】

【識別番号】	100121050
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋人形町二丁目 1 4 番 6 号 セ ルバ人形町 6 階 大家特許事務所
【氏名又は名称】	林 篤史

特願 2 0 0 4 - 2 5 7 4 3 5

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 0 0 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社